

# 环氧树脂耐电子辐照性能

刘瑞霞<sup>1,2</sup> 赵晓娟<sup>2</sup> 尚呈元<sup>2</sup> 黄伟<sup>2</sup>

(1 南通职业大学,南通 226007)

(2 中国科学院化学研究所,北京 100190)

**文 摘** 研究了电子辐照对几种4,4'-二氨基二苯甲烷固化的环氧树脂造成的破坏效应。结果表明:在1.4 MeV 电子辐照时,环氧树脂会变色、失重、开裂,同时力学性能下降。实验结果表明:双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA),N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯甲烷(TGDDM),对氨基苯酚三缩水甘油环氧树脂(TGPAP),DGEBA/TGDDM 和 DGEBA/TGPAP 共混物均能承受 $10^6$  Gy 的吸收剂量。而 DGEBA/TGPAP 共混物,能承受 $10^7$  Gy 的吸收剂量。环氧树脂抗辐照性能的次序为 DGEBA/TGPAP>DGEBA/TGDDM>TGPAP  $\approx$  TGDDM>DGEBA。环氧树脂经电子辐照后压缩模量增加,表明在辐照效应中交联机理占主导,DMA 和 DSC 分析也证实了这一点。

**关键词** 环氧树脂,电子辐照,破坏,压缩强度,交联

## Resistance of Epoxy Resins to High-Energy Electron Irradiation

Liu Ruixia<sup>1,2</sup> Zhao Xiaojuan<sup>2</sup> Shang Chengyuan<sup>2</sup> Huang Wei<sup>2</sup>

(1 Nantong Vocational College, Nantong 226007)

(2 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

**Abstract** The damage effects of 1.4 MeV electron irradiation on several epoxy resins cured by 4,4'-diaminodiphenyl methane were investigated. The results show that the epoxy resins are subjected to discoloration, weight loss, cracking and degradation of mechanical properties when exposed to high-energy electron irradiation. The degradation varies with absorbed dose and the chemical structure of epoxy resins. Evaluated from the extent of cracking and compressive strength reduction, all the epoxy systems studied in this work, including diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenyl methane (TGDDM), triglycidylether of para-aminophenol (TGPAP), the DGEBA/TGDDM and DGEBA/TGPAP blends are tolerant to the absorbed dose of  $10^6$  Gy. Only the DGEBA/TGPAP blends, which have a moderate crosslinking density, can withstand the absorbed dose of  $10^7$  Gy. The order of radiation resistance of the epoxy resins is revealed to be DGEBA/TGPAP > DGEBA/TGDDM > TGPAP  $\approx$  TGDDM > DGEBA. An increase in compressive modulus induced by irradiation implies a crosslinking mechanism dominates the degradation of epoxy resins, which is confirmed by the DMA and DSC measurements.

**Key words** Epoxy resin, Electron radiation, Degradation, Compressive strength, Crosslinking

### 0 引言

环氧树脂具有良好的加工、力学性能、较低热胀系数和电气绝缘性能。近年来,碳/环氧复合材料在航空、航天领域如航天飞行器和卫星中得到了越来越广泛的应用。由于这些飞行器和卫星在充满高能粒子的空间环境中运行,环氧树脂可能暴露于高能粒子的辐照中,使用数年后会有很高的累积剂量。而辐照会导致环氧树脂化学结构的变化<sup>[1-4]</sup>,如断链或交联,从而对其力学性能造成很大的影响<sup>[5-10]</sup>。因此,评价不同化学结构环氧树脂的抗辐照性能对其在这类特殊环境中的应用具有重要的意义。

根据辐照源不同,高分子材料的抗辐照性也会有

差异。本文采用1.4 MeV 电子作辐照源来评价环氧树脂的抗辐照性能。关于高能电子辐照对多种环氧树脂体系的破坏作用已有一些文献报道,如双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)/二乙烯三胺、三乙烯四胺或4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)。双酚 F 环氧树脂(DGEBF)/DDM,N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯甲烷(TGDDM/DDM 或二氨基二苯砜(DDS)。即使对于同一环氧体系,不同的实验者也可能得出两种相反的破坏机理,即断链<sup>[11-13]</sup>和交联<sup>[14-15]</sup>。这表明,由电子辐照造成的环氧树脂化学结构的变化非常复杂。本文着重于由于高能电子辐照造成的环氧树脂物理和力学性能的变化,主要研究

了以 DDM 固化的 DGEBA、TGDDM、TGPAP、DGEBA/TGDDM 和 DGEBA/TGPAP 共混物等环氧树脂体系在遭受 1.4 MeV 电子辐照后的外观变化、失重和开裂程度以及压缩强度和模量的变化。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

环氧树脂: DGEBA (环氧值 0.51), 壳牌化学公司; TGDDM (环氧值 0.85), 上海合成树脂研究所生产; TGPAP (环氧值 0.95), 自制。固化剂 DDM, 工业品, 使用前重结晶提纯。添加剂萘、葱和抗氧化剂 BHT (2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚) 均购自 Aldrich。环氧树脂和固化剂的化学结构如图 1 所示。

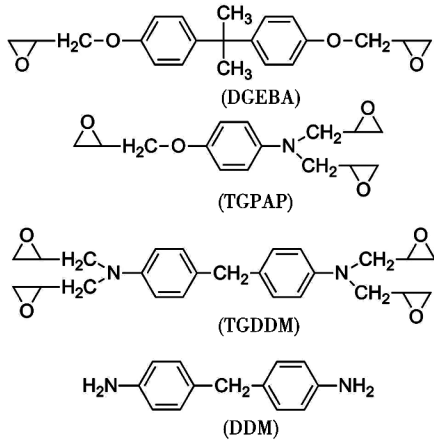


图 1 环氧树脂 DGEBA、TGPAP、TGDDM 和 DDM 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of epoxy resins DGEBA, TGPAP, TGDDM and curing agent DDM

### 1.2 浇注体的制备

将环氧树脂加热到 90 ~ 100℃, 加入化学计量的 DDM。搅拌 5 min, 使 DDM 完全溶解, 然后浇注到硅橡胶模具中。100℃ 固化 1 h, 180℃ 固化 10 h。对于 DGEBA/TGDDM 和 DGEBA/TGPAP 共混物, 混合比例分别为 70wt% DGEBA/30wt% TGDDM 或 TGPAP, 以及 50wt% DGEBA/50wt% TGDDM 或 TGPAP。

### 1.3 辐照实验

电子辐照实验在中国原子能研究所进行。电子动能为 1.4 MeV, 电子通量为 3.8 mA/m<sup>2</sup>。实验在装有水冷却装置、压力为 180 Pa 测试腔中进行。电子束从圆柱试样的侧面照射 (图 2)。

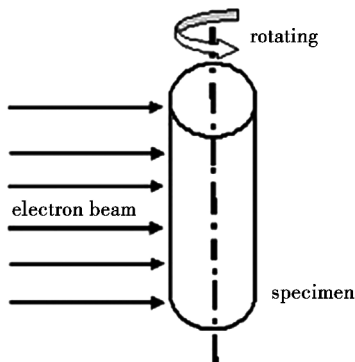


图 2 高能电子辐照试验示意图

Fig. 2 Scheme for high-energy electron irradiation testing

在实验中, 试样以 60 r/min 的速率旋转, 使照射均匀。对于 DMA 测量所采用的试样, 电子束垂直于试样表面。

### 1.4 性能测试

环氧树脂的压缩强度和模量在万能试验机 (MTS-Tset Star, 型号 810) 按 GB1041-79 进行测量, 每个环氧树脂体系测试 5 个试样, 取平均值。

压缩强度测试试样条尺寸  $\Phi 10$  mm × 40 mm; 动态机械热分析 (DMA) 试样尺寸 15 mm × 4 mm × 1 mm。

DSC 测量在 N<sub>2</sub> 中进行, 使用 Diamond DSC (Mettler Star SW 8.10), 以 10℃/min 的升温速率从室温扫描至 300℃。使用 NETZSCH DMA 242 C 进行 DMA 测量, 频率为 1 Hz, 温度为 -150 ~ 250℃, 扫描速率为 5℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收剂量的测定

根据辐照电子的动能与电子在吸收媒质中的射程关系<sup>[16]</sup>, 高能电子在环氧树脂中的射程估计如下:

$L_p = (0.542E - 0.133)/d_e$ , (0.8 MeV < E < 3 MeV) 式中,  $L_p$  是平均射程,  $d$  是环氧树脂的密度,  $E$  电子动能。经计算高能电子在环氧树脂中的射程大约为 0.5 cm (环氧树脂密度取 1.2 g/cm<sup>3</sup>)。

图 3 是辐照测试中圆柱试样的俯视图。照射到阴影部分的电子束部分无法穿透试样, 因此, 电子动能被试样完全吸收。照射到其他部分则可以穿透试样, 电子动能部分被试样吸收。为了简化, 认为这一部分吸收了一半的辐照能量。通过简单计算, 得到以下估算吸收剂量的公式。

$$D = 0.12 \times I \times E \times T / d_e$$

式中,  $D$  是辐照吸收剂量,  $I$  是电子束通量,  $T$  为累积辐照时间。基于上述公式进行计算, 分别设定照射时间为 32 和 320 min, 以获得 10<sup>6</sup> 和 10<sup>7</sup> Gy 的吸收剂量。由于 1.4 MeV 电子在环氧树脂中的射程大大小于 DMA 样品的厚度 (1 cm), 难以估算吸收剂量, 电子束垂直照射 15 mm × 4 mm 表面 120 min。

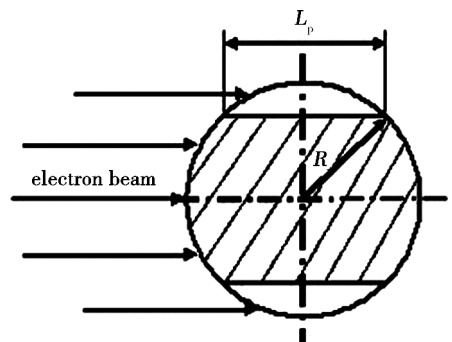


图 3 辐射样品俯视图

Fig. 3 Top-view of the specimen during high-energy electron irradiation testing

### 2.2 环氧树脂的外观与质量变化

电子辐照后,环氧树脂表现出了明显变色。当吸收剂量为  $10^6$  Gy 时,DEGBA 从浅黄变为蓝绿色;TG-PAP、TGDDM、DGEBA/TGPAP 和 DGEBA/TGDDM 共混物从褐色或深褐色变为黑色。所有的环氧树脂表面均无明显变化,未观察到 Gao 等人<sup>[11]</sup>报道的由于放电造成的表面树状烧蚀痕迹。当吸收剂量达到  $10^7$  Gy 时,所有的树脂变为黑色,同时,除 DGEBA/TGPAP 共混物外,其余样品表面上均出现了明显的裂纹。所有的裂纹都不规则,不同的环氧体系其裂纹尺寸不同;DGEBA 的裂纹最大,TGPAP 和 TGDDM 次之,DGEBA/TGDDM 共混物最小。如表 1 所示,所有的环氧树脂在电子辐照后均有明显失重。

表 1 不同环氧树脂高能电子辐照后的失重

Tab.1 Weight loss of different epoxy resin systems after high-energy electron irradiation

| 环氧树脂                | 失重率/%     |           |
|---------------------|-----------|-----------|
|                     | $10^6$ Gy | $10^7$ Gy |
| DGEBA               | 0.66      | 1.49      |
| TGPAP               | 0.37      | 0.88      |
| TGDDM               | 0.34      | 0.74      |
| 70% DGEBA+30% TGPAP | 0.53      | 1.07      |
| 50% DGEBA+50% TGPAP | 0.48      | 0.91      |
| 70% DGEBA+30% TGDDM | 0.58      | 1.02      |
| 50% DGEBA+50% TGDDM | 0.47      | 0.82      |

随着吸收剂量由  $10^6$  Gy 增加至  $10^7$  Gy,失重也明显增加。但是当吸收剂量增加 9 倍,失重只增加约 1 倍左右,这说明在辐照初期失重更显著。在相同的吸收剂量时,TGPAP 和 TGDDM 的失重相差不大,均远小于 DGEBA。随着 TGPAP 或 TGDDM 含量的提高,DGEBA/TGPAP 和 DGEBA/TGDDM 共混物的质量损失减少。TGPAP 和 TGDDM 具有较小的失重,一方面与它们的化学键结构有关,另一方面是由于它们具有较高的交联密度。

失重主要是由于电子辐照生成的挥发性小分子<sup>[11]</sup>如胺和酮<sup>[14-15]</sup>的逸出,小分子逸出也是裂纹产生的重要原因。因为较高的失重表明有较多的小分子逸出,似乎失重越多会导致开裂越严重,然而事实并非总是如此。例如,与 TGPAP 相比,DGEBA/TGPAP 共混物的失重更多,但却表现出更好的抗开裂性能。这可能是由于环氧树脂的抗裂性不仅与小分子产生的多少有关,也与小分子从材料内部逸出的难易程度有关。较高的交联密度说明环氧树脂具有较小的自由体积,会造成由辐照产生的小分子难以及时从试样中迁移出来,从而容易导致树脂内部缺陷和裂纹的形成。此外,树脂本身内应力越大越容易产生裂纹,而内应力是随着交联密度的增加而增加的。因此,具有适中交联密度的环氧树脂,如 DGEBA/TGPAP 共混物比 DGEBA/TGDDM 共混物表现出更好的抗开裂性,说明 TGPAP 比 TGDDM 具有更好的耐辐

照性能。

### 2.3 环氧树脂压缩强度和模量变化

辐照产生的裂纹必然对环氧树脂的力学性能有很大影响。压缩强度和模量作为聚合物材料力学性能的重要指标,对裂纹非常敏感。因此,压缩强度和模量的变化被用来评估环氧树脂的抗电子辐照性能。

表 2 列出了未受辐照环氧树脂的压缩强度和模量。TGDDM 的强度和模量略高于 TGPAP,两者都明显高于 DGEBA 环氧树脂;DGEBA/TGPAP 和 DGEBA/TGDDM 共混体系的强度和模量随着 TGPAP 和 TGDDM 用量的增加而增加,这说明环氧树脂的强度和模量均随着交联密度的增加而增加。

表 2 辐照前环氧树脂的强度和模量

Tab.2 Compressive strength and modulus of unirradiated epoxy resins

| 环氧树脂                | 压缩强度/MPa | 压缩模量/GPa |
|---------------------|----------|----------|
| DGEBA               | 90.2     | 108.3    |
| TGPAP               | 157.2    | 162.3    |
| TGDDM               | 163.1    | 182.4    |
| 70% DGEBA+30% TGPAP | 111.8    | 126.7    |
| 50% DGEBA+50% TGPAP | 120.6    | 137.2    |
| 70% DGEBA+30% TGDDM | 112.2    | 126.9    |
| 50% DGEBA+50% TGDDM | 123.7    | 138.9    |

表 3 给出了环氧树脂在电子辐照后压缩强度和模量的变化。当吸收剂量为  $10^6$  Gy 时,强度下降了 5%~8%,而模量增加了 8%~15%。不同的环氧树脂体系,强度和模量变化没有明显差异。由于所有的受辐照试样均没有出现明显开裂现象,压缩强度的减小可能是由于小分子逸出在树脂内部产生了微裂纹。模量的增加表明环氧树脂网络的交联密度增加,这说明电子辐照对环氧树脂化学结构的总体影响是交联。从裂纹产生情况和压缩性能变化来看,用于本文的所有环氧体系均可以承受吸收剂量为  $10^6$  Gy 的电子辐照。环氧树脂抗辐照性能的次序为 DGEBA/TGPAP>DGEBA/TGDDM>TGPAP ≈ TGDDM>DGEBA。

表 3 高能电子辐照后环氧树脂压缩强度和模量的变化  
Tab.3 Reduction in compressive strength and increase in compressive modulus of epoxy resins after high-energy electron irradiation

| 环氧树脂                | 压缩强度降低/%  |           | 压缩模量增加/%  |           |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                     | $10^6$ Gy | $10^7$ Gy | $10^6$ Gy | $10^7$ Gy |
| DGEBA               | 7.8       | 54.2      | 14.6      | 29.2      |
| TGPAP               | 7.0       | 36.1      | 13.7      | 19.5      |
| TGDDM               | 7.8       | 34.2      | 12.2      | 18.4      |
| 70% DGEBA+30% TGPAP | 6.4       | 12.6      | 11.3      | 18.1      |
| 50% DGEBA+50% TGPAP | 7.0       | 13.7      | 8.8       | 15.5      |
| 70% DGEBA+30% TGDDM | 8.0       | 21.2      | 10.9      | 21.0      |
| 50% DGEBA+50% TGDDM | 6.5       | 25.2      | 8.4       | 14.2      |

当吸收剂量达到  $10^7$  Gy 时,伴随着裂纹的产生,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 2 期

缩强度显著降低。压缩强度的降低程度与开裂情况基本一致,裂纹越大,强度降低越多。DGEBA 的压缩强度降低超过 50%,TGPAP 和 TGDDM 的压缩强度降低程度基本相同,约 35%。DGEBA/TGPAP 共混体系的强度降低最少,为 12%~14%,且两种共混比例差别较小。与吸收剂量为  $10^6$  Gy 相比,所有样品的压缩模量进一步增加,表明交联密度进一步增加。

到目前为止,电子辐照对环氧树脂体系的破坏机理还没有形成一致的看法。Longi eras 等人认为,两个矛盾机理(交联和链断裂)的产生源于两方面的原因<sup>[17]</sup>:第一,材料在化学结构上的差异,包括组成和固化程度(交联密度);第二,使用的照射条件不同,包括剂量率、氧气浓度和温度。上述实验结果表明,本文中高能电子对环氧树脂的破坏机理主要为交联,同时伴随着小分子的生成。

## 2.4 DSC 和 DMA 分析

表 4 列出了电子辐照前后环氧树脂的  $T_g$ 。由于辐射能量不是被样品均匀吸收,所有 DSC 测量均在圆柱试样的侧面取样。可以看出,电子辐照后环氧树脂的  $T_g$  增加;随吸收剂量的增加,环氧树脂的  $T_g$  增加越明显。 $T_g$  的增加说明环氧树脂的交联密度的增加,这一结果与前面提出的交联机理是一致的。

表 4 环氧树脂受 1.4 MeV 电子辐照前后  $T_g$  变化  
Tab.4 Changes in  $T_g$  of the epoxy resins irradiated with 1.4 MeV electrons

| 环氧树脂                | 辐照前 $T_g/^\circ\text{C}$ | 辐照后 $T_g/^\circ\text{C}$ |           |
|---------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|
|                     |                          | $10^6$ Gy                | $10^7$ Gy |
| DGEBA               | 159.3                    | 162.8                    | 170.5     |
| TGPAP               | 219.2                    | 221.5                    | 226.4     |
| TGDDM               | 216.5                    | 219.2                    | 225.3     |
| 70% DGEBA/30% TGPAP | 179.6                    | 182.0                    | 187.8     |
| 70% DGEBA/30% TGDDM | 178.7                    | 180.6                    | 186.3     |

图 4 给出了 DGEBA/TGPAP 共混物(70% DGE-

BA/30% TGPAP 70%) 的 DMA 曲线。可以看出辐照前后的样品均显示  $\alpha$  松弛峰和  $\beta$  松弛峰。显然, $\alpha$  松弛峰归属于环氧树脂的玻璃化转变。与辐照前的样品相比, $\alpha$  松弛峰的峰值温度提高了约  $10^\circ\text{C}$ ,且峰变得更窄;同时贮能模量  $E'$  升高,这是由于交联密度增加导致的。 $\beta$  松弛峰出现在  $-60^\circ\text{C}$  左右,与胺类固化的环氧树脂中的柔性链段  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}-$  的运动有关<sup>[18-20]</sup>。与辐照前的样品相比, $\beta$  松弛峰的温度略有降低,而峰稍微变宽,这可能是由于  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}-$  链段发生了断裂,小分子的生成也可能与之有关。这说明,虽然电子辐照对环氧树脂总的效应是交联,断链也存在。

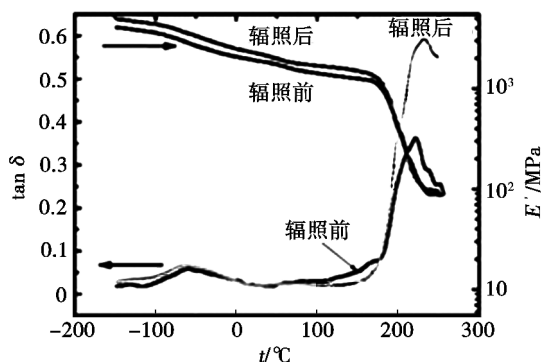


图 4 辐照前后环氧树脂 DGEBA/TGPAP 的 DMA 曲线  
Fig.4 DMA spectra of DGEBA/TGPAP blend before and after electron irradiation

## 2.5 添加剂对环氧树脂抗辐照性能的影响

据文献[21]报道,抗氧化剂和芳香结构含量较高的添加剂可有效提高聚烯烃材料的抗辐照性能。为研究这类添加剂对环氧树脂耐电子辐射性能的影响,本文在环氧树脂 DGEBA 中分别添加 2 phr 萘,蒽和抗氧化剂 BHT。从裂纹产生情况和图 5 判断,这些添加剂未能有效提升环氧体系的耐辐照性能。

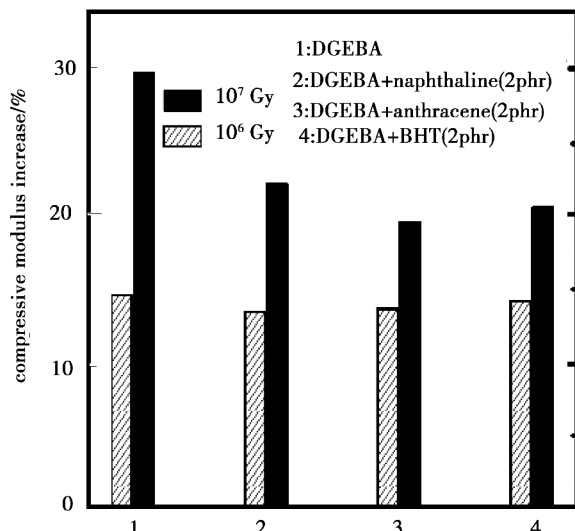
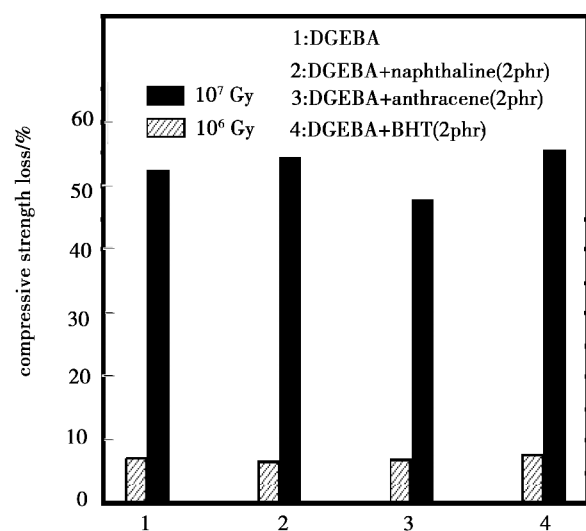


图 5 萘、蒽和抗氧化剂 BHT 对高能电子辐照导致的压缩强度和模量的影响

Fig.5 Effect of naphthalene, anthracene and BHT on changes in strength reduction and modulus increase of DGEBA caused by high-energy electron irradiation

这可能是由于未加任何添加剂的环氧树脂抗辐照性比聚烯烃材料高很多,因此添加剂对环氧树脂耐辐照性能改善不明显。然而,从图 5 中可以看出,吸收剂量为  $10^7$  Gy 时,压缩模量的增加程度随添加剂的加入而降低,说明添加剂的加入对环氧树脂的交联有抑制作用。

### 3 结论

高能电子束辐照可导致环氧树脂变色、失重、开裂和力学性能降低。开裂情况和压缩强度的降低程度取决于吸收剂量以及环氧树脂的化学结构。当吸收剂量为  $10^6$  Gy 时,包括 DGEBA、TGAP、TGDDM、DGEBA/TGAP 和 DGEBA/TGDDM 共混物,均无明显裂纹,压缩强度略有降低,表明上述环氧树脂能承受上述剂量。当吸收剂量增加到  $10^7$  Gy 时,上述环氧体系的破坏程度有了显著不同。仅 DGEBA/TGAP 共混物能承受这一剂量,其他环氧树脂体系均出现了明显的裂纹和强度降低。环氧树脂抗辐照性能的次序为 DGEBA/TGAP > DGEBA/TGDDM > TGAP  $\approx$  TGDDM > DGEBA。

电子辐照后压缩模量的增加表明电子辐照的总效应是导致环氧树脂网络交联密度的增加,虽然断链也会发生并产生挥发性小分子。添加抗氧化剂和苯环结构含量较高的材料不能明显改善环氧树脂的抗辐照性能。

### 参考文献

[1] Devanne T, Bry A, Raguin N, et al. Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part II: kinetic modeling [J]. *Polymer*, 2005, 46(1): 237-242

[2] Ngonon-Ravache Y, Foray M F, Bardet M. High resolution solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR study of as-cured and irradiated epoxy resins [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2001, 12(9): 515-523

[3] Awaja F, Moon J B, M, Zhang S N, et al. Surface molecular degradation of 3D glass polymer composite under low earth orbit simulated space environment [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(6): 987-996

[4] Zhang Y, Dai Y D, Li J S, et al. Preparation of nano-poly(lead acrylate) epoxy resin based radiation-protection material and its properties [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2010, 5: 582-587

[5] Devanne T, Bry A, Audouin L, Verdu J. Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part I: change of physical properties [J]. *Polymer*, 2005, 46(1): 229-236

[6] Fornes R E, Memory J D, Naranong N. Effect of 1.33 MeV radiation and 0.5 MeV electrons on the mechanical properties of graphite fiber composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, 26(6): 2061-2066

[7] Wolf K W, Memory J D, Gilbert R D, et al. Effects of

0.5 MeV electrons on the interlaminar shear and flexural strength properties of graphite fiber composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 1983, 54(10): 5558-5561

[8] Guarino F S, Hauviller C, Kenny J M. Radiation effects on room temperature epoxy adhesive molecular structure: Mechanical tests and correlation with calorimetric and outgassing analyses [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B, Physics*, 1999, 38(5/6): 623-633

[9] 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: 110-117

[10] Park J S, Seo K S, Fornes R E, et al. Effects of ionizing radiation on epoxys, graphite fiber and their composites [J]. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 1988, 10: 203-208

[11] Gao Y, Dong S L, Yang D Z, et al. Damage effects of 120 keV electron radiation on AG-80 resin [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, 44: 177-184

[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: 4657-4665

[13] Sasuga T, Udagawa A. Molecular motion of several epoxy resins and influence of electron irradiation [J]. *Polymer*, 1991, 32: 402-408

[14] Burnay S G. Radiation-induced changes in the structure of an epoxy resin [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1980, 16(5): 389-397

[15] Burnay S G. Radiation induced structural changes in an epoxide resin system II [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1982, 19(2): 93-99

[16] Evans R D. *The Atomic Nucleus* [M]. McGraw Hill, New York, 1955: 612-625

[17] Longi eras 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: 865-887

[18] Ochi M, Shimbo M. Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1982, 20: 689-699

[19] Ochi M, Shimbo M. Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with acid anhydrides [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1984, 22: 1461-1470

[20] He S J, Shi K Y, Bai J, et al. Studies on the properties of epoxy resins modified with chain-extended ureas [J]. *Polymer*, 2001, 42: 9641-9647

[21] Williams J L, Dunn T S. Advances in the radiation of polypropylene [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1983, 22(1/2): 209-214

(编辑 吴坚)