

## 采用原位聚合聚氨酯增韧改性环氧树脂

邓晓琴, 卢斌

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙, 410083)

**摘要:**以介晶二醇 4, 4'-二(β-羟乙氧基)联苯(简称DHBP)为原料, 通过引入介晶二醇(DHBP)改善基体性能, 采用原位聚合聚氨酯的方法, 得到综合性能良好的聚氨酯增韧改性的环氧树脂均相体系复合材料。实验结果表明: 在DHBP含量为环氧树脂E<sub>51</sub>的6%, 与TDI摩尔比为1:2, DDM用量为35%, 反应时间为2.5 h的条件下, 所制备材料的冲击强度提高了187.9%, 弯曲强度提高4.7%, 拉伸强度提高19.5%, 热分解温度和玻璃化温度均升高约9℃。这表明通过原位聚合的方法可以大大提高复合材料的韧性, 不同程度地改善复合材料其他综合性能。

**关键词:**环氧树脂; DHBP; 聚氨酯; 增韧; 原位聚合

中图分类号: TQ314.2; TQ322.4<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)05-0993-07

## Toughening modification of epoxy resin through in-situ polymerization of polyurethane

DENG Xiao-qin, LU Bin

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Polyurethane was made by in-situ polymerization process using mesogenic diol 4, 4'-di(β-hydroxyethyl) xenene (DHBP) as raw materials in the matrix of epoxy resin. Due to the introduction of DHBP, the performance of parent metal was improved. Then, the toughening modified epoxy resin composites with excellent properties were prepared. The system could be seen as homogeneous composite material. The results indicate that when the content of DHBP is 6%,  $n(\text{DHBP})/n(\text{TDI})=1:2$ , dosage of DDM is 35%, reaction time is 2.5 h, the impact strength, bend strength and tensile strength of the modified epoxy resin composites are increased by 187.9%, 4.7% and 19.5%, respectively. The decomposing temperature and the glass transition temperature of the composites both increase by 9℃. Thus through the in-situ polymerization, the overall performance of composite materials is greatly enhanced.

**Key words:** epoxy resin; DHBP; polyurethane; toughening; in-situ polymerization

环氧树脂是一种综合性能优异的热固性高分子材料, 但由于交联度高引起其质脆、耐冲击性能差<sup>[1-3]</sup>。环氧树脂增韧改性方法已由最初的橡胶类弹性体增韧<sup>[4-5]</sup>, 发展到工程塑料增韧<sup>[6-7]</sup>、热致性液晶高分子增韧<sup>[8]</sup>、纳米无机物增韧<sup>[9-10]</sup>、互穿网络增韧<sup>[11-12]</sup>以及原位聚合物增韧<sup>[13-14]</sup>等方法。其中, 采用橡胶弹性体改性环氧树脂增韧方法虽可达到较好的增韧目的, 但由于橡胶弹性体与环氧树脂的部分相容性, 导致橡胶部分溶解于基体中, 引起改性体系弹性模量与玻璃

化温度下降, 影响改性效果。采用工程塑料改性环氧树脂增韧方法也同样具有上述问题。由于热致性液晶聚合物熔点高, 采用一般方法很难将其均匀分散于环氧树脂基体中, 很难获得预期的增韧效果<sup>[15]</sup>。加入纳米无机粒子是一种行之有效的增韧改性方法, 但实际中存在着如何将纳米材料均匀分散于环氧树脂中的关键问题<sup>[16]</sup>。互穿聚合物网络(IPN)是一种比较理想的增韧方法<sup>[17]</sup>, 采用该方法不仅能达到增韧环氧树脂的目的, 同时还能不降低其抗冲击强度和抗拉强度。原

收稿日期: 2007-10-08; 修回日期: 2007-12-11

基金项目: 湖南省重点科技计划资助项目(2006GK2022)

通信作者: 卢斌(1964-), 男, 湖南常德人, 博士, 从事环氧树脂固化剂的研究工作; 电话: 0731-8836319; E-mail: luoffice@mail.csu.edu.cn

位聚合可使初生态刚性高分子均匀分散于刚性基体中,克服了橡胶弹性和一般热塑性聚合物在提高环氧树脂韧性的同时降低其力学强度、模量及耐热性的缺点,也解决了液晶聚合物很难均匀分散于环氧树脂基体中而影响实际增韧改性效果的问题<sup>[18]</sup>,从而达到准分子水平上复合增韧的目的。

对于环氧树脂的改性,采用常用的方法在增加韧性的同时常常降低了材料的模量和耐热性能等。而采用较为前沿的液晶聚合物改性环氧树脂增韧方法,既能增韧又能确保力学性能和耐热性能不降低,但是采用该方法难度很大,生产成本很高。在此,本文作者拟采用原位聚合的方法,并充分利用互穿聚合物网络法的特点,首先以能在环氧树脂中原位聚合的单体端异氰酸酯预聚体为出发点,通过引入介晶二醇,来改善基体的内部结构,探讨其在环氧树脂中原位生成大分子和以准分子级分散于环氧树脂中的可能性以及反应机理,采用原位聚合方法制备可视为均相体系的聚氨酯/环氧树脂复合材料。

## 1 原材料及试验方法

### 1.1 主要原材料和试剂

环氧树脂: E<sub>51</sub>, 岳阳石油化工总厂环氧树脂厂生产; 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI): 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司生产; 联苯二酚, 从日本进口; 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM): 化学纯, 上海三爱司试剂有限公司生产; 2-氯乙醇: 化学纯, 中国上海南翔试剂厂生产; N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 广东汕头市西陇化工厂生产。

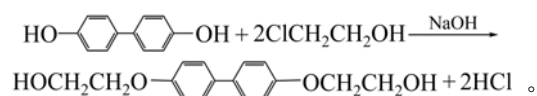
### 1.2 中间体 4,4'-二(β-羟乙氧基)联苯的合成

按摩尔比 1:4 取一定量联苯二酚和 2-氯乙醇于 250 mL 三口烧瓶中, 加入无水乙醇、催化剂 NaOH, 搅拌回流反应 24 h; 将反应物倒入冷水中, 抽滤得到沉淀物, 然后, 用体积比为 3:1 的无水乙醇与 DMF 混合溶剂溶解, 抽滤除去杂质, 将抽滤得到的晶体与溶剂的混合物重新加热至溶解, 冷却结晶 3 h 以上, 最后抽滤得到晶体; 在常温真空干燥箱(压力 1 kPa)干燥即得 4,4'-二(β-羟乙氧基)联苯(DHBP)。

### 1.3 共混材料的制备

在三口烧瓶中加入环氧树脂, 加热至 160~180 °C 抽水汽, 然后, 加入 DHBP 晶体, 升温至 140~150 °C 并搅拌使其溶解; 降温至 110 °C 左右时, 加入化学计量的 TDI; 氮气保护恒温 110 °C 左右, 搅拌反应 1 h 后, 抽气; 降温至 80 °C 左右, 加入熔化的 DDM, 搅匀, 80 °C 抽气, 浇注注入已预热好的钢模中, 在标准固

化条件下于 80 °C 保温 2 h 后, 于 150 °C 保温 4 h, 冷却脱模后测试有关性能。采用显微熔点测定仪测得介晶二醇相转变温度为 210 °C。化学反应式为:



## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 和图 2 所示分别为 E<sub>51</sub>/TDI 和 E<sub>51</sub>/DHBP 以及 E<sub>51</sub>/DHBP/TDI 共混体系反应 1 h 的红外谱图。从图 1 和图 2 可以看出, 在 915 cm<sup>-1</sup> 附近有明显的环氧峰且强度没有减弱, 说明异氰酸酯与环氧基团反应程度很小。从图 2(b) 可以看出, 在 1 735 cm<sup>-1</sup> 处出现了吸收峰, 此为聚氨酯中氨基甲酸酯基 C=O 的吸收峰, 而在单体 DHBP 和 TDI 中均不存在氨基甲酸酯基团(C=O), 这说明 DHBP 与 TDI 发生了反应; 而在 2 266 cm<sup>-1</sup> 处异氰酸酯的吸收峰明显减弱。在 2 266 cm<sup>-1</sup> 附近有吸收峰, 是因为体系中加入了过量的 TDI, 导致 DHBP 和 TDI 原位生成了端异氰酸酯基预聚体。反应式如下:

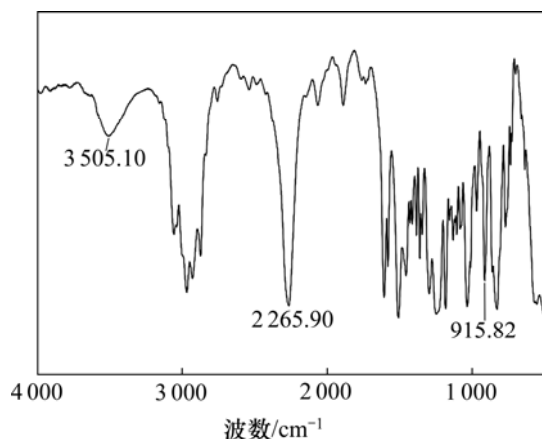
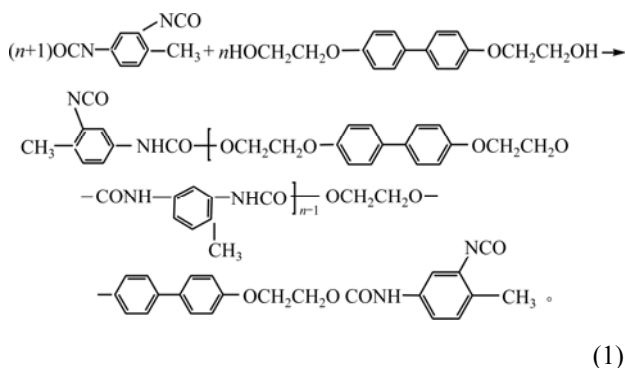
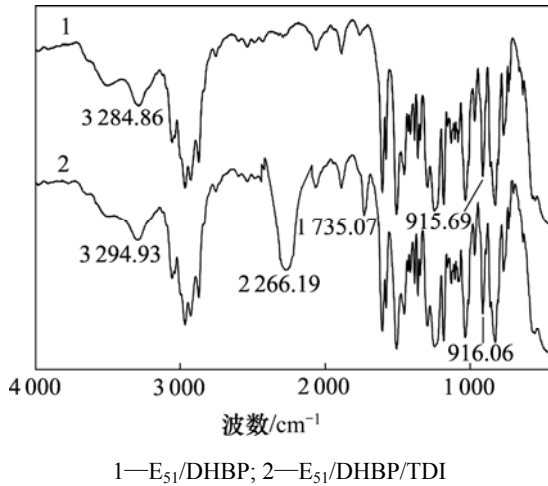


图 1 E<sub>51</sub>/TDI 混合物的 FTIR 图

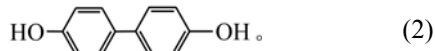
Fig.1 FTIR spectrum of E<sub>51</sub>/TDI mixture



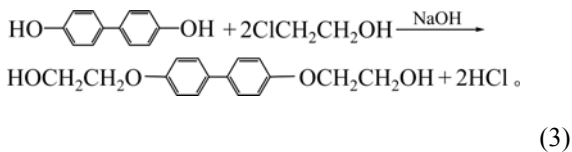
1—E<sub>51</sub>/DHBP; 2—E<sub>51</sub>/DHBP/TDI  
 图2 E<sub>51</sub>/DHBP及E<sub>51</sub>/DHBP/TDI体系的FTIR图  
 Fig.2 FTIR spectrum of E<sub>51</sub>/DHBP and E<sub>51</sub>/DHBP/TDI systems

2.2 芳香型聚氨酯/环氧树脂共混材料的力学性能

DHBP 可表示为: HO—介晶基元—OH, 介晶基元是刚性致介基团。为了使芳香型聚氨酯与环氧树脂有较好的相容性, 选择与环氧树脂结构相近的联苯二酚作为介晶基元。其结构式如下:



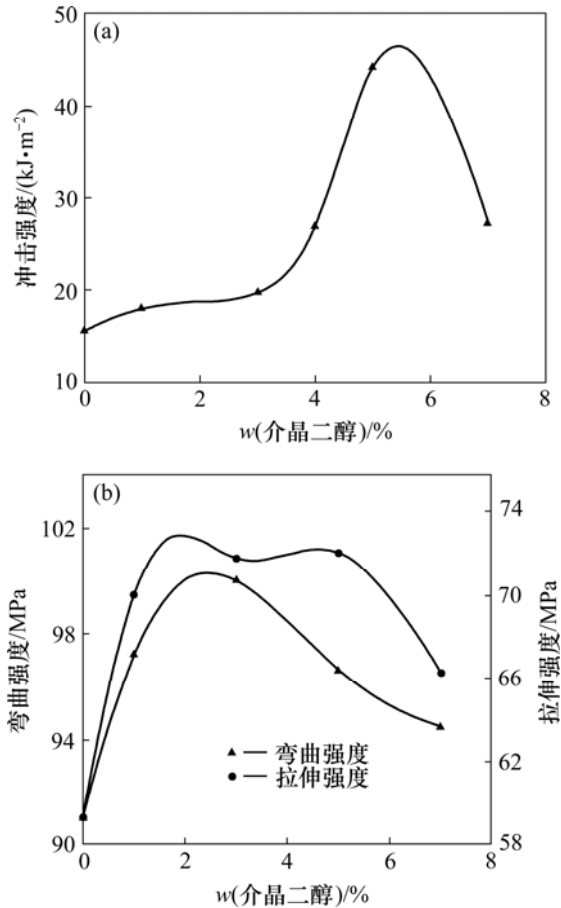
经实验发现, 当直接把联苯二酚加入到环氧树脂中, 加入 TDI 反应 1 h, 然后, 加入固化剂 DDM, 固化后样品的力学性能很差, 冲击强度比纯环氧树脂的冲击强度还要低, 这是由于联苯二酚的羟基(酚羟基)与 TDI 的反应活性小, 原位反应时未能形成端异氰酯基预聚体。因此, 实验中均采用预先合成带有伯羟基的介晶二醇, 其化学反应式为:



2.2.1 DHBP 含量对共混材料力学性能的影响

图 3 所示为 E<sub>51</sub>型环氧树脂体系中, DHBP 与 TDI 摩尔比为 1:2, DDM 用量为 30%, 反应时间为 1 h 时, 共混材料的力学性能与 DHBP 含量的关系。从图 3 可以看出, 随着介晶二醇含量的增加, 冲击强度、弯曲强度和拉伸强度逐步升高, 越过峰值后有所下降。冲击强度在介晶二醇含量为 5% 左右出现最大值, 与纯 E<sub>51</sub> 相比, 冲击强度从原来的 15.73 kJ/m<sup>2</sup> 增加到 44.17 kJ/m<sup>2</sup>, 提高约 180.8%, 弯曲强度虽越过峰值稍下降, 但也从原来的 91.16 MPa 增加到 96.6 MPa 左右, 提高约 6.0%。拉伸强度从 59.5 MPa 增加到 72.03 MPa, 提高约 21.1%。达到最大值以后冲击强度和力学模量有

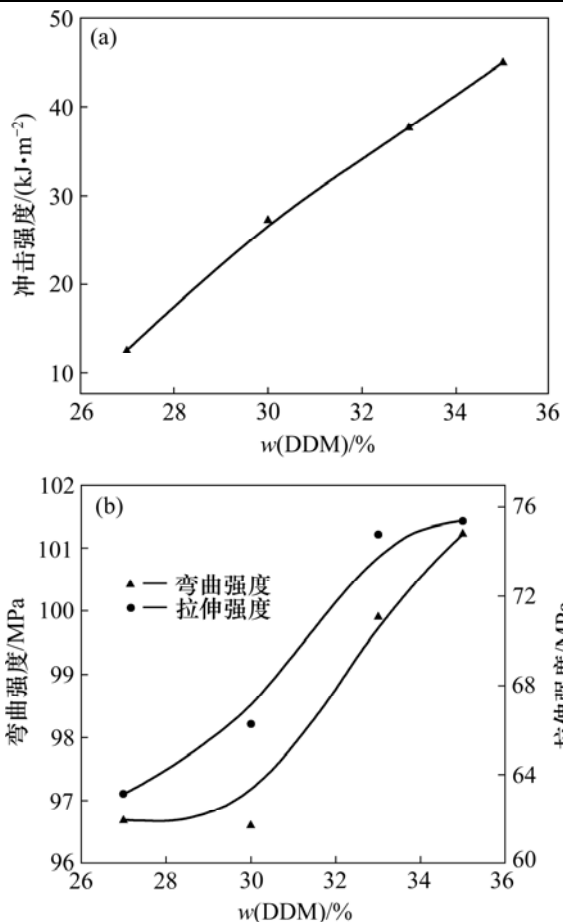
下降的趋势, 这是因为 DHBP 加入量增加后, 分子复合程度降低, 聚氨酯与环氧树脂基体产生相分离的程度加大, 芳香型聚氨酯在环氧树脂共混材料中形成应力集中点, 对共混材料的力学产生负面影响, 而使共混材料的力学性能下降。



(a) 冲击强度; (b) 弯曲强度和拉伸强度  
 图3 DHBP 含量对共混材料力学性能的影响  
 Fig.3 Effects of DHBP content on mechanical properties of mixture

2.2.2 DDM 用量对共混材料力学性能的影响

图 4 所示是 DHBP 含量为 6%, DHBP 与 TDI 摩尔比为 1:2, 反应时间为 1 h 时, 共混材料的力学性能与 DDM 用量的关系。从图 4 可以看出, 随着 DDM 用量的增加, 冲击强度、弯曲强度和拉伸强度都有较明显地提高。与 DDM 用量为 27% 相比, DDM 用量为 35% 时, 冲击强度提高 185.4%, 弯曲强度提高 4.7%, 拉伸强度提高 19.5%; DDM 用量超过 33% 时, 弯曲强度和拉伸强度增加幅度趋于平缓。DDM 有双重作用, 一是与环氧基团发生反应固化环氧树脂, 二是充当扩链剂, 与环氧树脂中生成的端异氰酯基预聚体反应, 在基体中生成刚性大分子。



(a) 冲击强度; (b) 弯曲强度和拉伸强度

图 4 DDM 用量对共混材料力学性能的影响

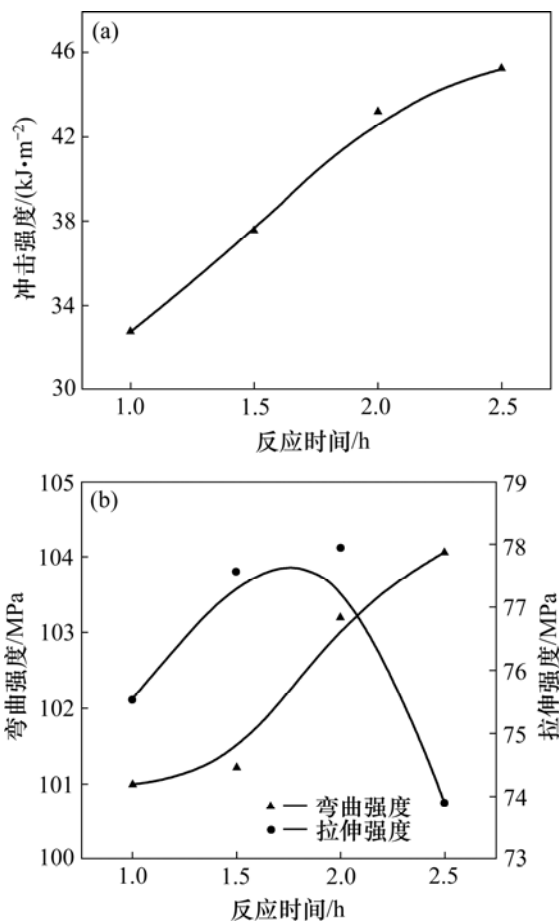
Fig.4 Effects of dosage of DDM on mechanical properties of mixture

对于 CYD128 环氧树脂, 参考质量比为  $m(\text{CYD128}):m(\text{DDM})=100:28^{[19]}$ , 加入 6% 的介晶二醇, 当固化剂过量为 5%~7% 时, 固化剂的量比较接近于端羟基芳香聚酯的量, 可使 DHBP 扩链生成聚氨酯。当 DDM 的量较低时, 生成芳香型聚氨酯的扩链反应程度较低, 环氧基反应程度亦较低, 导致固化物交联密度低, 无法形成理想的网状结构<sup>[2]</sup>, 而使环氧树脂共混材料的力学性能相对较低。而当 DDM 过量时, 可使端异氰酸酯基预聚体形成端氨基的含脲链段的预聚体, 在固化反应时与环氧树脂的环氧基团反应, 而接枝于环氧树脂网络中, 接枝的聚氨酯链段有脂肪族链段, 而且介晶基元中有醚键, 有助于提高环氧树脂的冲击强度; 同时, 当 DDM 过量时, 活泼氢未能完全反应, 使有活泼氢甚至有胺基悬挂在链端而使网状结构疏松, 未能形成理想的网状结构, 最终使环氧树脂的冲击强度有不断上升的趋势, 因而使其弯曲强度与拉伸强度变化趋势趋于平缓。

### 2.2.3 DHBP 与 TDI 反应时间对共混材料力学性能的影响

#### 影响

图 5 所示是 DHBP 含量为 6%, DHBP 与 TDI 摩尔比为 1:2, DDM 用量为 35% 时, 共混材料的力学性能与反应时间的关系。从图 5 可以看出, 随着反应时间的增加, 共混材料的冲击强度有一定的提高, 反应 2.5 h 后冲击强度为  $45.29 \text{ kJ/m}^2$ , 比反应 1 h 的冲击强度  $37.55 \text{ kJ/m}^2$  提高 20.6%。弯曲强度在反应 1 h 后为  $101.05 \text{ kJ/m}^2$ , 反应 2.5 h 后为  $104.07 \text{ kJ/m}^2$ , 提高 3.0%。拉伸强度在反应 1 h 时为  $75.537 \text{ MPa}$ , 反应 2 h 时为  $77.941 \text{ MPa}$ , 提高 3.2%, 反应时间超过 2.5 h 后, 拉伸强度反而下降, 这是因为随着反应时间的延长, 产生其他附反应的程度提高。共混材料的力学性能随着反应时间的延长, 其升高幅度趋于平缓或下降, 这是因为在环氧树脂中浓度较小, 反应基团互相碰撞反应的几率较小, 所需反应时间较长。超过 2.5 h 后其性能不再提高, 说明其反应程度已不再提高。



(a) 冲击强度; (b) 弯曲强度和拉伸强度

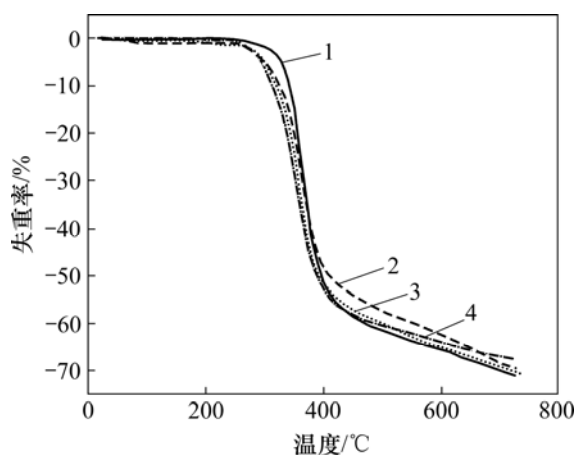
图 5 DHBP 与 TDI 反应时间对共混材料力学性能的影响

Fig.5 Effects of reaction time of DHBP and TDI on mechanical properties of mixture

### 2.3 芳香型聚氨酯/环氧树脂共混材料的热性能分析

2.3.1 不同含量 DHBP 对材料热稳定性的影响

材料的热分解、某温度下失重率等均为衡量其耐热稳定性的重要标志。图 6 所示为 DHBP 改性的环氧树脂共混材料的 TG 曲线, 表 1 所示为其热分解温度。从图 6 和表 1 可知, 加入 DHBP 改性的环氧树脂的 TG 曲线与纯环氧树脂的 TG 曲线几乎重合, 当 DHBP 含量较低时, 热分解温度随 DHBP 含量增加而升高; 当 DHBP 含量达 5% 时, 开始热分解温度升高约 9 °C, 超过 5% 时, 虽然开始分解温度有所下降, 但下降幅度很小。可见, 加入 DHBP, 可以使其改性的环氧树脂共混材料有较强的耐高温性。



w(DHBP): 1—0; 2—3%; 3—5%; 4—7%

图 6 E<sub>51</sub>/DHBP 共混材料的 TG 曲线

Fig.6 TG curves of E<sub>51</sub>/DHBP blends

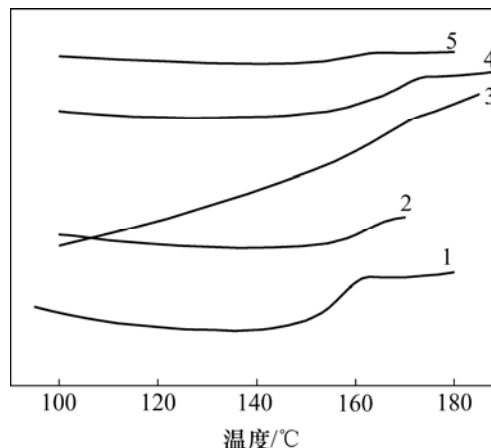
表 1 聚氨酯改性环氧树脂共混材料的热分解温度

Table 1 Decomposing temperature of polyurethane modified epoxy resin composites

改性体系	w(二元醇)/%	开始分解温度/°C	失重 50% 时的温度/°C
纯 EP	0	252.09	396.99
EP/DHBP	3	251.08	410.03
EP/DHBP	5	261.20	391.42
EP/DHBP	7	249.82	388.93

2.3.2 DHBP 含量对共混材料的玻璃化温度的影响

图 7 所示为 DHBP 改性的环氧树脂共混材料的 DSC 曲线, 表 2 所示为其玻璃化温度。从图 7 和表 2 可知, 当加入 3%~5% DHBP 时, 环氧树脂体系的玻璃化温度显著提高, 比纯环氧树脂增加约 9 °C。显然, TG 与 DSC 这 2 种方法的分析结果是一致的, 也与前面加入 5%~6% 的介晶二醇增韧时, 材料的弯曲强度、拉伸强度能同时提高的结果相一致。综上所述, 用含



w(DHBP): 1—0; 2—1%; 3—3%; 4—5%; 5—7%

图 7 E<sub>51</sub>/DHBP 共混材料的 DSC 图

Fig.7 DSC curves of E<sub>51</sub>/DHBP blends

表 2 含介晶基元芳香型聚氨酯改性环氧树脂共混材料的玻璃化温度  $t_g$

Table 2 Glass transition temperature of aromatic polyurethane containing mesomorphic unit modified epoxy resin composites

改性体系	w(二元醇)/%	$t_g$ /°C
纯 EP	0	155.49
EP/DHBP	1	162.09
EP/DHBP	3	164.15
EP/DHBP	5	165.98
EP/DHBP	7	156.50

介晶基元的芳香型聚氨酯改性环氧树脂, 在一定配比范围内提高韧性的同时, 还可提高环氧树脂的力学性能和热性能, 而且含有介晶基元的芳香型聚氨酯/环氧树脂共混材料玻璃化温度提高幅度较大。其原因是具有刚棒状结构的介晶聚氨酯本身具有较高的熔点和玻璃化转变温度, 而具有较强的耐热性。

2.4 芳香型聚氨酯/环氧树脂共混材料动态力学分析

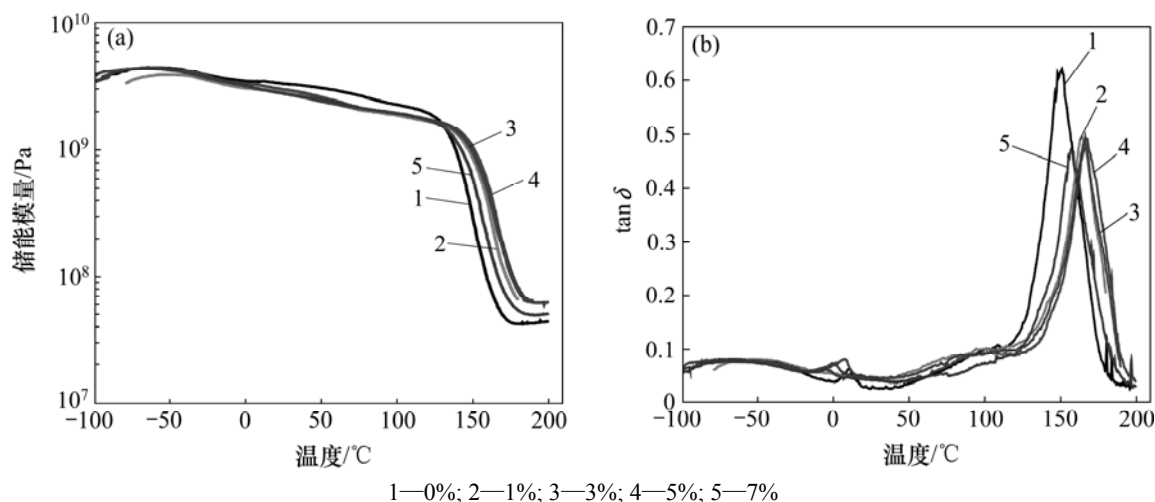
2.4.1 DHBP 含量对环氧树脂共混材料松弛与转变温度的影响

各固化体系的松弛温度和模量如表 3 所示。图 8 所示为 DHBP 含量对环氧树脂储能模量和  $\tan \delta$  的影响。从图 8 可以看出, 对应于玻璃化转变的转变峰只有 1 个, 且为单峰, 这说明共混材料为均相体系, DHBP 有联苯结构, 与双酚 A 环氧树脂中的双酚 A 结构相似, 且具有与环氧树脂类似的醚键链段, 生成的芳香型聚氨酯与环氧树脂相容性好, 加入低含量时, 可以与环氧树脂形成准分子复合。加入 3%~5% DHBP 时, 动态力学测试的环氧树脂的玻璃化温度提高 13.5 °C。图

表 3 EP/DHBP 共混材料的松弛温度和模量

Table 3 Loosen temperature and modulus of EP/DHBP mixture

改性体系	w(二元醇)/%	$t_{\beta}/^{\circ}\text{C}$	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$E'_{(-75\text{ }^{\circ}\text{C})}/\text{Pa}$	$E'_{(0\text{ }^{\circ}\text{C})}/\text{Pa}$	$E'_{(100\text{ }^{\circ}\text{C})}/\text{Pa}$
纯 EP	0	-63.36	153.03	$4.36 \times 10^9$	$3.46 \times 10^9$	$2.25 \times 10^9$
EP/DHBP	1	-50.86	164.26	—	$3.06 \times 10^9$	$1.9 \times 10^9$
EP/DHBP	3	-68.07	166.54	$4.35 \times 10^9$	$3.3 \times 10^9$	$1.95 \times 10^9$
EP/DHBP	5	-66.37	166.5	$4.37 \times 10^9$	$3.17 \times 10^9$	$1.95 \times 10^9$
EP/DHBP	7	-65.65	157.01	$4.3 \times 10^9$	$3.16 \times 10^9$	$1.95 \times 10^9$

图 8 EP/DHBP 共混材料的贮能模量和  $\tan \delta$ Fig.8 Storage modulus and  $\tan \delta$  of EP/DHBP mixture

8(b)中 $\beta$ 松弛来自于体系的羟基醚基团,键合到环氧树脂网络中的介晶聚氨酯的醚键链段和环氧树脂体系自身的羟基醚基团共同贡献,在低含量范围内,加入DHBP改性环氧树脂对改变环氧树脂中交联网络中羟基醚的含量不大,故 $\beta$ 转变温度有向低温移动的趋势但变化不大。固化的共混材料在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有损耗峰( $\beta'$ 转变峰),是由于胺固化体系中特有的 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 链段引起的一个新的松弛运动<sup>[3]</sup>。

#### 2.4.2 DHBP 含量对共混材料贮能模量的影响

从图 8 和表 3 可以看出,共混材料在低温下的动态储能模量变化很小。当温度升高时,体系的自由体积膨胀,链段运动能力加强,网络变形能力有所增加,故随着温度的升高,体系的模量逐渐下降;温度继续升高时,体系的储能模量在 1 个较窄的范围内降低 1 个以上的数量级,对应的是玻璃态到高弹态的转变。从表 3 还可看出,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,当二元醇含量较低时,加入 DHBP 后环氧树脂的模量略有下降但下降幅度很小;随着 DHBP 含量的继续增加,环氧树脂模量下降幅度变得越小,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时其模量基本不变。模量有所下降可能是因为 DHBP 虽然具有介晶基团,但 DHBP 中联苯结构是以醚键与脂肪链段相连,

醚键的旋转比酯键容易,具有一定的柔顺性,故 DHBP 为介晶基元的聚氨酯改性环氧树脂其模量略有下降,但幅度很小。因此,可以认为,含介晶基元芳香型聚氨酯改性环氧树脂保持了体系的模量。

DHBP 含量增加,对应的玻璃态向高弹态转变,当含量小于 5% 时玻璃化温度向高温方向移动。DDM 固化的环氧树脂出现了微小的台阶,这与胺固化的次级转变有关,是体系中固有的 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 链段引起的一个新的松弛运动<sup>[3]</sup>。

## 3 结 论

a. 以 DHBP 为原料,采用原位聚合的方法生成含介晶基元的芳香型聚氨酯,能使初生态的聚氨酯均匀分散在环氧树脂中,起到准分子级的复合增韧作用,控制含介晶单元的芳香型聚氨酯含量,可在提高环氧树脂的韧性的同时,提高环氧树脂的力学模量。当介晶二醇 DHIP 的含量为 6%,DHIP 与 TDI 摩尔比为 1:2,固化剂 DDM 用量为 35%,反应时间为 2.5 h 时,共混材料的冲击强度提高 187.9%,弯曲强度提高 4.7%,

拉伸强度提高 19.5%。

**b.** 环氧树脂共混材料只有 1 个玻璃化转变峰,为均相体系,在 100 °C 以下,在低含量范围内,加入介晶二醇后环氧树脂的模量略有下降但下降幅度很小;随介晶二醇含量的继续增加,其下降幅度变得越来越小,在 100 °C 时其模量基本不变。 $\beta$  转变温度变化不大。

**c.** 含介晶基元芳香型聚氨酯/环氧树脂体系为均相体系,其热性能也显著提高,当加入 5% DHBP 时,开始热分解温度和玻璃化温度均升高约 9 °C。突破了传统方法增韧以降低其强度与热性能为代价的局限性。

### 参考文献:

- [1] 胡斌. 世界环氧树脂的生产现状与发展趋势[J]. 国际化工信息, 2002(1): 11-14.  
HU Bin. Production status and developing trend of the worldwide epoxy resin[J]. Global Chemical Information, 2002(1): 11-14.
- [2] 马承银, 郑文姬, 周迪武. 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸改性环氧树脂的水性化[J]. 中南大学学报: 自然科学报, 2006, 37(1): 68-72.  
MA Cheng-yin, ZHENG Wen-ji, ZHOU Di-wu. Waterborne epoxy resin modified by 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid[J]. J Cent South Univ: Sci Technol, 2006, 37(1): 68-72.
- [3] 姚康德, 成国祥. 环氧树脂增韧研究进展[J]. 热固性树脂, 2001, 16(2): 22-25.  
YAO Kang-de, CHENG Guo-xiang. Research development of toughening epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2001, 16(2): 22-25.
- [4] 张彦中, 沈超. 液体端羧基丁腈(CTBN)增韧环氧树脂的研究[J]. 材料工程, 1995(5): 17-19.  
ZHANG Yan-zhong, SHEN Chao. Study of toughened epoxy resin by using CTBN[J]. Journal of Materials Engineering, 1995(5): 17-19.
- [5] 王鑫, 宣兆龙. 环氧树脂的弹性体增韧改性[J]. 塑料科技, 1999(5): 21-23.  
WANG Xin, XUAN Zhao-long. Toughening modification of epoxy resins by elastomer[J]. Plastics Science and Technology, 1999(5): 21-23.
- [6] 戴李宗, 傅暄. 热塑性工程塑料对环氧树脂增韧改性研究[J]. 热固性树脂, 1997, 12(4): 37-41.  
DAI Li-zong, FU Xuan. Toughening modification of epoxy resin by engineering thermoplastics[J]. Thermosetting Resin, 1997, 12(4): 37-41.
- [7] Bennett G S, Farris R J, Thompson S A. Amine-terminated poly(aryl ether ketone)-epoxy/amine resin systems as tough high performance materials[J]. Polymer, 1991, 32(9): 1633-1641.
- [8] 钟文斌, 王霞瑜. 液晶环氧树脂改性普通环氧树脂的研究[J]. 粘接, 2000, 21(1): 17-20.  
ZHONG Wen-bin, WANG Xia-yu. Study on properties of epoxy resin modified with liquid crystal epoxy resin[J]. Technology on Adhesion & Sealing, 2000, 21(1): 17-20.
- [9] 胡幼华, 高辉, 齐陈泽, 等. 环氧树脂纳米复合材料的制备和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 29-33.  
HU You-hua, GAO Hui, QI Chen-ze, et al. A review of synthesis and properties of epoxy nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(2): 29-33.
- [10] 郑亚萍, 宁荣昌, 乔生儒. 环氧树脂基纳米复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2000(3): 17-18.  
ZHENG Ya-ping, NING Rong-chang, QIAO Sheng-ru. Progress of epoxy-nanocomposites[J]. New Chemical Materials, 2000(3): 17-18.
- [11] 张永玲. 互穿网络聚合物(IPN)技术发展及其应用[J]. 兰化科技, 1989, 7(1): 28-34.  
ZHANG Yong-ling. Development and Use about interpenetrating networks polymer[J]. Science and Technology of Lanzhou Chemistry Company, 1989, 7(1): 28-34.
- [12] 于浩, 路太平. 环氧树脂/聚氨酯互穿网络的研究[J]. 热固性树脂, 1996, 11(1): 13-16.  
YU Hao, LU Tai-ping. Study on interpenetrating networks of epoxy resin/ polyurethane[J]. Thermosetting Resin, 1996, 11(1): 13-16.
- [13] 刘志中, 王新明, 罗荫培, 等. 原位聚合 PAM 改性 EP 的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(5): 71-74.  
LIU Zhi-zhong, WANG Xin-lin, LOU Yin-pei, et al. Study on modification of epoxy resin through in-situ polymerization of PAM[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2000, 16(5): 71-74.
- [14] 张影, 唐小真. 原位聚合刚性高分子改性环氧树脂的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(5): 13-16.  
ZHANG Ying, TANG Xiao-zhen. Study on modifying epoxy resin with rigid rod polymer formed by in-situ polymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1998, 14(5): 13-16.
- [15] 韦春, 谭松庭, 刘敏娜. 热致性液晶聚合物种类对环氧树脂性能的影响研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(10): 34-37.  
WEI Chun, TAN Song-ting, LIU Min-na. Effect of kinds of liquid crystalline polymers on properties of epoxy resin[J]. China Plastics, 2001, 15(10): 34-37.
- [16] 王洪祚, 王颖. 环氧树脂基无机纳米复合材料的开拓[J]. 粘接, 2001, 22(2): 4-6.  
WANG Hong-zuo, WANG Ying. Developments of epoxy resin-inorganic nanocomposites[J]. Technology on Adhesion & Sealing, 2001, 22(2): 4-6.
- [17] 胡晓兰, 梁国正. 聚氨酯/环氧树脂 IPN 的研究[J]. 化工新型材料, 2001, 29(8): 21-24.  
HU Xiao-lan, LIANG Guo-zheng. Research of polyurethane and epoxy resin IPN[J]. New Chemical Materials, 2001, 29(8): 21-24.
- [18] 肖泳. 聚合物/粘土纳米复合材料最新进展 [J]. 工程塑料应用, 1998(8): 28-30.  
XIAO Yong. The latest advance of polymer/clay nanocomposites[J]. Application of Engineering Plastics, 1998(8): 28-30.
- [19] 李子东, 李广宇, 吉利, 等. 胶粘剂助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 2(1): 18.  
LI Zi-dong, LI Guang-yu, JI Li, et al. Adhesives additives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.