

弹性纳米粒子改性环氧树脂的研究*

黄帆^① 刘轶群^① 张晓红^① 高建明^① 宋志海^① 谭邦会^①
魏根栓^② 乔金樑^{①**}

(^① 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013; ^② 北京大学化学与分子工程学院应用化学研究所, 北京 100871)

摘要 提出了一种用弹性纳米粒子改性环氧树脂的新方法. 试验结果表明, 用平均粒径为 90 nm 的羧基丁腈弹性纳米粒子和平均粒径为 100 nm 的丁苯吡弹性纳米粒子改性热固性环氧树脂, 均比用传统的液体端羧基丁腈橡胶具有更好的增韧效果, 并且, 改性后环氧树脂的耐热温度和玻璃化温度不但不降低, 反而有所提高. 文中通过对弹性纳米粒子改性环氧树脂的微观结构和界面性能的研究, 发现反应性较强的丁苯吡弹性纳米粒子对环氧树脂的改性效果明显优于羧基丁腈弹性纳米粒子, 提出了在二相界面大量增加的氢键和化学反应是改性环氧树脂韧性和耐热温度提高的主要原因.

关键词 弹性纳米粒子 环氧树脂 羧基丁腈橡胶 丁苯吡橡胶 界面

1 引言

环氧树脂具有优异的综合性能, 使其在电子电器和航空航天等领域被广泛应用. 但环氧树脂的韧性很差, 影响了其在很多方面的应用. 为了提高环氧树脂的韧性, 人们已经开展了大量的科学研究工作. 最初是加入邻苯二甲酸酯和磷酸酯等增塑剂或聚丙烯二醇二缩水甘油醚、脂肪酸多缩水甘油醚等增柔剂, 但环氧树脂的耐热性、硬度、模量和电性能等同时大幅度降低; 20 世纪 60 年代中期开始, 端羧基液体丁腈橡胶和端羟基液体丁腈橡胶等反应性液态橡胶被用来增韧环氧树脂; 此后, 聚硫橡胶、硅橡胶、核壳结

构的橡胶粒子、聚砜、聚酯、聚酰亚胺、液晶聚合物等也相继被用于增韧环氧树脂的研究; 近年来, 纳米蒙脱土^[1]、纳米 SiO₂ 和纳米 TiO₂^[2] 等无机纳米粒子也被发现对环氧树脂有明显的增韧作用. 到目前为止, 综合改性效果最好、应用范围最广的是液体端羧基丁腈橡胶(CTBN).

关于 CTBN 增韧环氧树脂, 前人已在其结构与性能的关系和增韧机理等方面进行了广泛深入的研究^[3~7]. 根据目前的研究结果, CTBN 的粒径被认为在 1000~2200 nm 时增韧效果最好, 粒径小于 100 nm 时, CTBN 对环氧树脂几乎没有增韧效果^[7]. 然而, CTBN

2004-02-12 收稿, 2004-07-22 收修改稿

* 国家重大基础研究专项经费(G1999064800)和“八六三”项目(2002AA302510)资助

** 联系人, E-mail: jiqiao@bri.ac.cn

增韧环氧树脂存在的主要问题正是橡胶粒径难以控制, 微观形态不稳定, 致使 CTBN 增韧环氧树脂的性能不稳定, 重复性很差. 为克服 CTBN 的不足, 本文作者发明了一类成本低于 CTBN, 粒径固定不变的交联型弹性纳米粒子, 包括羧基丁腈弹性纳米粒子和丁苯吡弹性纳米粒子^[8]. 由于它们的粒径小于 100 nm, 当被用于增韧环氧树脂时, 不仅增韧环氧树脂可保持较高的透明性和稳定性, 而且, 可使其冲击强度提高的幅度明显高于 CTBN(当进行冲击强度这样裂纹快速增长试验时, 通常 CTBN 很难使环氧树脂的性能有明显的提高^[9]), 增韧环氧树脂的耐热温度也高于未增韧样品^[10,11]. 本文将通过对这类弹性纳米粒子增韧环氧树脂结构与性能关系的研究, 探讨改性环氧树脂韧性和耐热温度提高的原因.

2 实验

2.1 材料

环氧树脂(E-44): 双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂, 工业品, 无锡树脂厂生产.

甲基四氢苯酐(MeTHPA): 工业品, 浙江嘉兴东方化工厂.

液体端羧基丁腈橡胶(CTBN): 用丙烯酸封端的丙烯腈-丁二烯的共聚物, 其中丙烯腈含量为 26%, 黏均分子量约为 1600, 工业品, 兰化胶乳中心.

羧基丁腈弹性纳米粒子: 北京化工研究院所属北京市北化研新技术公司, 牌号为纳普(或 Narpow) VP501, 丙烯腈含量为 26%.

丁苯吡弹性纳米粒子: 北京化工研究院所属北京市北化研新技术公司, 牌号为纳普(或 Narpow) VP701, 丁二烯含量 70%, 苯乙烯含量 15%, 乙烯基吡啶含量 15%.

三乙醇胺: 分子式为 $N(CH_2CH_2OH)_3$, 工业品, 佳木斯石油化工厂.

辐射交联助剂: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA), 工业品, 北京东方化工厂.

2.2 弹性纳米粒子的制备方法^[8,11,12]及可能的结构

本文使用的商品弹性纳米粒子“纳普 VP-501 和

VP-701”是按下述专利^[8]方法制备的: 在羧基丁腈乳液或丁苯吡乳液中, 按干胶重量的 5%加入交联助剂 TMPTA 后, 进行辐照交联, 辐照剂量为 2.5Mrad, 经喷雾干燥后得到羧基丁腈弹性纳米粒子和丁苯吡弹性纳米粒子, 其凝胶含量分别为 96.1%和 77.8 %(重量), 平均粒径为 90 和 100 nm. 使用这样的制备方法, 交联助剂主要集中在橡胶粒子表面, 加之辐照时在水相产生大量的激发分子和离子, 使纳米粒子的表面比中心更容易交联, 因此, 弹性纳米粒子的微观结构应为特殊的“梯度交联结构”, 其特点是: 粒子最外层交联度最高, 分子运动最困难; 从外至里交联度逐渐降低, 中心部分交联度明显低于外部. 这样的特殊梯度交联结构既保持了橡胶的弹性, 又避免了橡胶粒子的凝并, 使之非常容易以纳米尺度分散在塑料基体中.

2.3 弹性纳米粒子增韧母料的制备

将 100 份环氧树脂(E-44)与 20 份 VP501 或 VP701 用三辊研磨机在室温下混合三遍, 制成增韧母料 NT-1 和 NT-2.

2.4 增韧环氧树脂固化物的制备

称取一定量环氧树脂(E-44)、增韧母料 NT-1 或 NT-2 或 CTBN、甲基四氢苯酐放到三口烧瓶中, 在 90℃恒温水浴加热下, 搅拌混合 30 min, 加入或不加入三乙醇胺, 搅拌并抽真空 5 min, 然后把混合物浇注到已经预热到 130℃的聚四氟乙烯模具中, 在 130℃下预固化 1 h, 冷却脱模, 在 110℃下后固化 16 h, 得增韧环氧树脂固化物.

2.5 测试

2.5.1 机械性能按国标进行测试

冲击强度按 GB 1843-96; 热变形温度按 GB 1634-79; 弯曲强度/模量按 GB 9341-88.

2.5.2 玻璃化温度 T_g 用 DSC 和 DMTA 二种方法测试

DSC 法, 在美国 PERKIN-ELMER 生产的 Pyris1 仪器上测定; DMTA 法, 用美国流变科学公司(Rheometric Scientific Inc)生产的 V 型动态热机械分析仪测试.

2.5.3 微观形态观察

微观形态用 Hitachi H800 透射电子显微镜和 LTSM-6301 场发射扫描电子显微镜等观察.

2.5.4 吸光度的测定

制成 4 mm 厚的样品, 用上海光谱仪器有限公司生产的 SP-2000UV 型紫外可见分光光度计测试, 测试采用的波长为 546 nm.

2.5.5 平台模量

用美国流变科学公司(Rheometric Scientific Inc)生产的 V 型动态热机械分析仪测试环氧树脂的动态模量, 测试频率 1 Hz, 升温速度 10 °C/min. 取 160~200 °C 的平均模量记为平台模量.

2.5.6 红外光谱

羟基吸收峰用美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 型红外光谱仪及 CONTINUUM 型红外显微镜附件, 测试方式为透射方式, 扫描次数 128. 双键相对含量也用美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 型红外光谱仪测试, 碳碳双键吸收峰与腈基吸收峰的高度比值记为橡胶的双键相对含量.

2.5.7 环氧树脂固化行为的研究

DSC, 美国 TA 公司 Q100 型仪器, 升温速率 5 °C/min.

3 结果和讨论

3.1 弹性纳米粒子增韧环氧树脂的性能

羧基丁腈弹性纳米粒子(VP501)和 CTBN 增韧环氧树脂的性能比较如表 1 所示. 丁苯吡弹性纳米粒子(VP701)增韧环氧树脂的性能如表 2 所示.

表 1 VP501 弹性纳米粒子和 CTBN 改性环氧树脂的性能比较^{a)}

样品	Izod 冲击强度(kJ/m ²)/标准差		弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	热变形温度/°C	吸光度
	23 °C	-50 °C				
纯环氧	11.4/1.5	—	102	3.18	113.2	0.34
CTBN 增韧	15.9/1.4	13.2/1.1	86.6	2.66	107.6	2.50
弹性纳米粒子增韧	22.3/2.6	18.4/0.6	81.4	2.76	114.4	1.46

a) E-44 100 份, MeTHPA 75 份, 橡胶 12 份, 三乙醇胺 1.5 份

表 2 VP501 和 VP701 弹性纳米粒子改性环氧树脂的性能比较^{a)}

样品	冲击强度(kJ/m ²)/标准差	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	热变形温度/°C	玻璃化温度/°C
纯环氧	11.8/1.3	104	3.13	101.3	105.8
VP501 增韧	21.4/2.0	94.5	2.56	104.9	113.1
VP701 增韧	A 33.3/2.6	85.0	2.60	111.1	119.1
	B 41.4/2.8	84.8	2.58	112.0	122.3

a) E-44 100 份, MeTHPA 75 份, 橡胶 12 份, 三乙醇胺 0.5 份; A 中加三乙醇胺, 而 B 不加

从表 1 数据可以看出, 在用量均为环氧预聚物的 12% 时, VP501 弹性纳米粒子能使环氧树脂固化物的室温 Izod 冲击强度提高 96%, 而 CTBN 仅能使之提高 39%; 在 -50 °C, VP501 弹性纳米粒子改性环氧树脂的冲击强度比 CTBN 改性环氧树脂的冲击强度高约 40%. 此外, 用 CTBN 增韧时, 环氧树脂固化物的热变形温度(HDT)下降了 5.6 °C, 而用弹性纳米粒子增韧时, 环氧树脂固化物的 HDT 不仅没有下降, 反而增加了 1.2 °C. 这一特征具有非常重要的实用价值, 因为同时具备高韧性和高耐热性能可以加宽环氧树脂的应用范围. 另外, CTBN 改性环氧树脂的吸光度很高, 样品是不透明的; 而由于粒径远远小于可见光波长, 弹性纳米粒子改性环氧树脂则保持有较高的透明度.

从表 2 数据可以看出, 仅使用少量的三乙醇胺, 甚至不使用三乙醇胺, 丁苯吡弹性纳米粒子也可使环氧树脂的性能得到明显的提高. 并且, 丁苯吡弹性纳米粒子比羧基丁腈弹性纳米粒子对环氧树脂具有更好的增韧效果, 冲击强度可提高 200% 以上; 丁苯吡弹性纳米粒子还可使环氧树脂的耐热性有更大的提高, 环氧树脂的 HDT 提高了 10 °C, T_g 提高了 16 °C.

弹性纳米粒子的不饱和度也明显低于 CTBN, 使改性环氧树脂的耐老化性能明显提高, 用红外光谱法测定的羧基丁腈弹性纳米粒子的双键相对含量为 0.108, 而 CTBN 高达 0.332. 当使用不同用量的 VP501 弹性纳米粒子增韧环氧树脂时, 改性环氧树脂的冲击强度变化规律如表 3 所示.

表 3 VP501 弹性纳米粒子用量对环氧树脂冲击强度的影响

橡胶用量/phr	0	4	8	12	16	20
Izod 冲击强度(23℃, kJ/m ²)/标准差	13.8/1.4	16.9/1.0	23.0/2.0	33.7/2.8	29.8/2.2	27.7/2.1
Izod 冲击强度(-30℃, kJ/m ²)/标准差	11.8/0.9	14.2/1.3	15.2/1.5	16.0/1.4	21.0/1.6	22.8/1.6

为什么弹性纳米粒子不仅可大幅度提高环氧树脂的冲击韧性, 还可提高其耐热温度? VP701 为什么比 VP501 有更好的改性效果? 本文将对这两个问题进行探讨.

3.2 改性环氧树脂的微观形态

用 CTBN 增韧环氧树脂时, 由于固化前 CTBN 溶于环氧树脂, 在固化过程中 CTBN 逐渐析出形成橡胶粒子, 因此, 其粒径受固化工艺和固化条件的影响很大, 难以稳定控制. 一般 CTBN 粒径为 500 nm 以上, 并且粒径分布很宽, 如图 1(a)所示. 当采用弹性纳米粒子增韧环氧树脂时, 橡胶粒子的粒径不受固化工艺和条件影响, 保持 100 nm 以下不变, 粒径分布很窄(如图 1(b)所示), 而且弹性纳米粒子增韧环氧树脂有较好的透明性. 正是因为二类增韧剂改性环氧树脂的微观形态有明显差异, 导致其界面性质明显不同, 因而改性环氧树脂的性能也有很大差异.

3.3 弹性纳米粒子改性环氧树脂具有高韧性的原因

如上所述, 由于弹性纳米粒子粒径小, 在环氧树脂中可达到纳米级分散, 因而两相间界面很大. 例如, 与粒径为 1000 nm 的 CTBN 改性环氧树脂相比, 粒径为 90 nm 的 VP501 弹性纳米粒子改性环氧树脂的相界面扩大了 10 倍. 一方面弹性纳米粒子界面上的羧基与环氧树脂中的环氧基形成了更多的化学键, 另一方面弹性纳米粒子界面上的—CN 基团能与环氧树脂中的—OH 基团形成更多的氢键. 大量增加的氢键和化学键提高了两相界面间的粘着性, 影响了二相界面上的分子运动, 进而影响了改性环氧树脂的界面性能和宏观性能, 使改性环氧树脂的冲击强度明显升高. 通过对不同橡胶用量的改性环氧树脂红外谱图(见图 2(a))的分析, 发现随着 VP501 弹性纳米粒子加入量的增加, 环氧树脂的—OH 基团吸收峰变宽

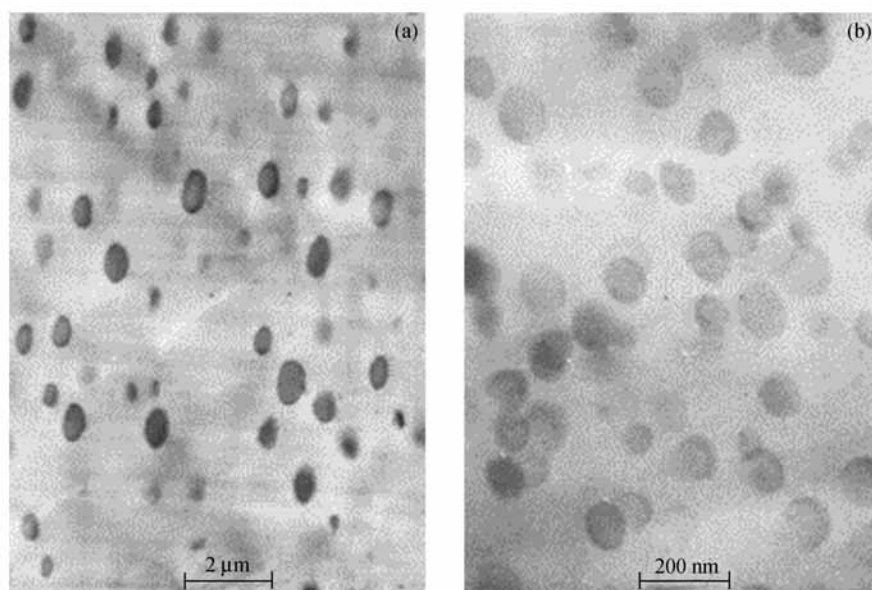


图 1 橡胶增韧环氧树脂的 TEM 照片
(a) CTBN 增韧; (b) VP501 弹性纳米粒子

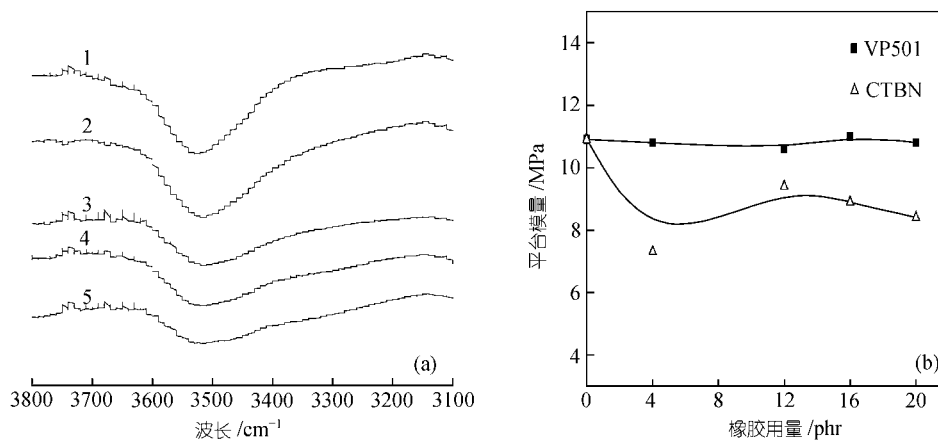


图2 弹性纳米粒子/环氧树脂固化物相界面氢键和化学反应增加的证据
(a) FTIR 谱图. 1 示纯环氧树脂, 2 示+8phr VP501, 3 示+12phr VP501, 4 示+16phr VP501, 5 示+20phr VP501,
(b) 橡胶用量对平台模量的影响

且对称性变差^[11], 表明有更多的氢键形成; 平台模量的变化规律也证明在二相界面处有更多的氢键和化学键形成^[11](见图2(b)). 这些结果表明在弹性纳米粒子和环氧树脂共混体系中, 在界面面积明显增加的情况下, 界面氢键和化学键足以影响共混物的宏观性能.

3.4 弹性纳米粒子增韧环氧树脂机理的分析

传统橡胶增韧环氧树脂理论认为, 分散相橡胶粒径有一个最佳值范围, 橡胶粒径过小, 则对环氧树脂的增韧效果变差. McGarry 等认为, CTBN 粒径小于 100 nm 时, 对环氧树脂没有任何增韧效果^[8]. 而我们使用的弹性纳米粒子的粒径仅为 90 和 100 nm, 增韧效果却明显好于大粒径的 CTBN. 通过对弹性纳米粒

子增韧环氧树脂冲击断口的扫描电子显微镜观察, 发现冲击断面是由大量“韧窝”形成的特殊微区组成, 每个独立的“韧窝”均呈完美的荷叶形状. 在每个荷叶中均有大量白色条纹从“荷叶根部”向外辐射, 并且在大“荷叶”中还有小“荷叶”存在(如图3和4所示). 这种特殊的荷叶形貌在其他增韧环氧树脂体系中从未被发现过, 它是弹性纳米粒子增韧环氧树脂最重要的断口形貌特征, 也是研究弹性纳米粒子增韧环氧树脂机理的重要实验证据.

目前, 被广泛接受的橡胶增韧环氧树脂的机理主要有^[13]: (1) 相邻橡胶粒子之间环氧树脂基体剪切带形成局部剪切屈服; (2) 环氧树脂基体形成孔洞或塑性缺陷, 且孔洞是由橡胶粒子的脱黏和空洞化所引起的; (3) 裂纹尖部的橡胶粒子产生桥接作用. 在

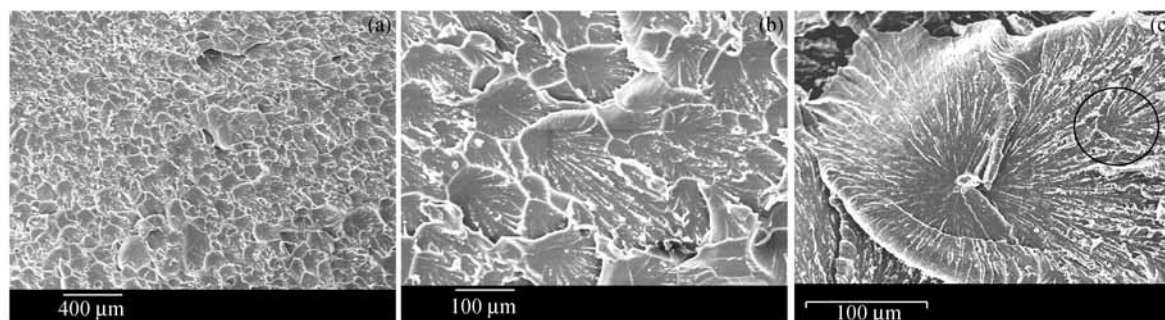


图3 VP501 弹性纳米粒子增韧环氧树脂的冲击断口扫描电子显微镜照片
(a) 大视场; (b) 中视场; (c) 小视场

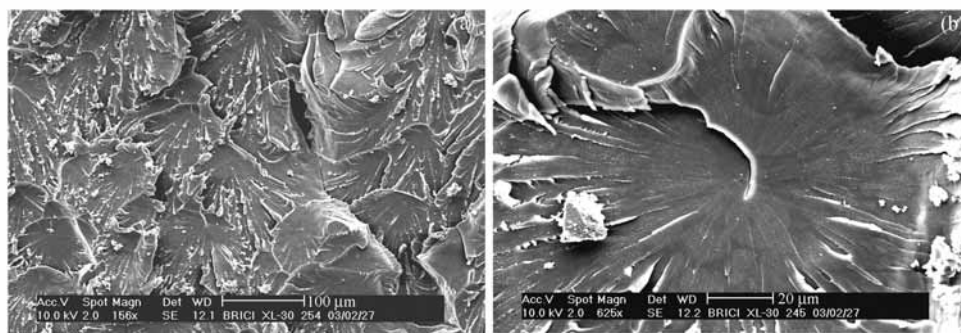


图4 VP701 弹性纳米粒子增韧环氧树脂的冲击断口扫描电子显微镜照片

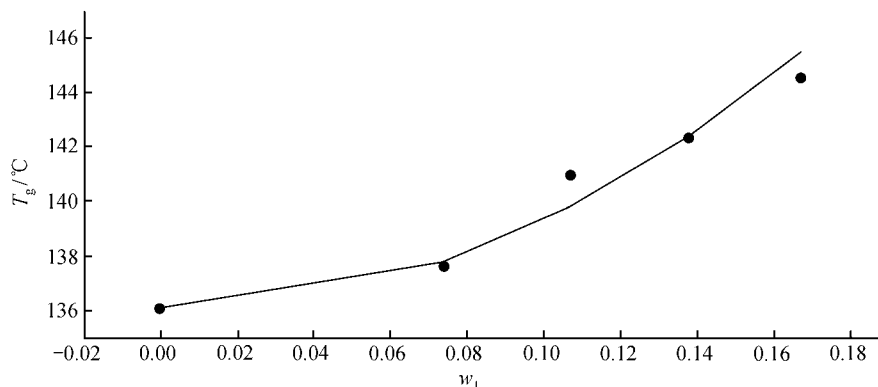
这些增韧机理中, 橡胶粒径均为重要的材料参数. 根据新的橡胶粒子和塑性带相互作用理论^[13], 小于纯环氧树脂塑性带的橡胶粒子能同尖端的塑性带发生相互作用, 产生空穴化并有助于剪切屈服的发生, 因此具有优异的增韧效果; Azimi 等^[14]的研究结果也表明, 较小的橡胶粒子使环氧树脂具有较高的稳定疲劳断口生长(FCP)阻抗. 综上所述, 由于我们使用的弹性纳米粒子粒径小, 当增韧环氧树脂受冲击时, 环氧树脂基体可产生较大的塑性流动和塑性形变带(如图3和4中的白色条纹所示), 因而弹性纳米粒子可大幅度提高环氧树脂的韧性.

3.5 弹性纳米粒子增韧环氧树脂热变形温度提高的理论探讨

对于非结晶聚合物, 玻璃化转变温度(T_g)是决定其热变形温度的关键因素. 具有不同 T_g 的两种聚合

物共混物, 在相界面高 T_g 的聚合物会限制低 T_g 聚合物分子的链段运动, 从而使低 T_g 聚合物的 T_g 提高; 而具有低 T_g 的聚合物会使高 T_g 聚合物的分子链段更容易运动, 从而降低高 T_g 聚合物的玻璃化温度. 因而具有低 T_g 的CTBN会使环氧树脂的 T_g 降低. 但是, 弹性纳米粒子与CTBN不同, 它不但不降低环氧树脂的 T_g , 还使环氧树脂的 T_g 有明显提高, 并且, 弹性纳米粒子的用量越大, 改性环氧树脂的 T_g 越高(见图5).

根据两聚合物相容性的不同, 其共混物的玻璃化转变温度一般介于二聚合物玻璃化转变温度之间, 形成单一或内移的两个玻璃化转变温度^[1]. 但当二聚合物间存在强相互作用时, 玻璃化温度的变化可不遵循此规律, 例如, Percec 等^[15]和 Kwei 等^[16,17]均发现当两聚合物间相互作用较强时, 完全相容共混物体系的 T_g 可以高于两聚合物中任一聚合物的玻璃化温度.

图5 改性环氧树脂的 T_g 与 VP501 用量的关系(T_g 用 DMTA 方法测定)

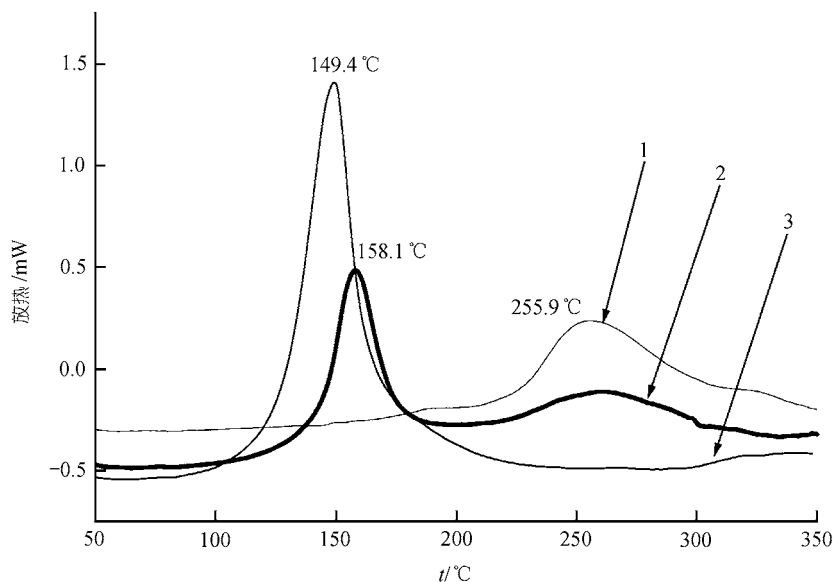


图6 丁苯吡弹性纳米粒子改性环氧树脂固化时的 DSC 曲线

1 示纯环氧/酸酐, 2 示环氧/酸酐+0.5phr 三乙醇胺, 3 示环氧/酸酐+12phr 丁苯吡

个放热峰, 其中高温放热峰的位置基本没有变化, 而低温放热峰的峰温仅为 158.1°C(曲线 2); 当同时使用丁苯吡弹性纳米粒子和甲基四氢苯酐, 而不使用三乙醇胺时, 环氧树脂固化反应的高温放热峰消失, 低温放热峰的峰温进一步降低至 149.4°C(曲线 3)。上述结果表明, 丁苯吡弹性纳米粒子不仅参与了环氧树脂的固化反应, 而且促进环氧树脂固化反应的能力优于三乙醇胺。正是丁苯吡弹性纳米粒子这种特殊的参与环氧树脂固化反应的能力, 使丁苯吡弹性纳米粒子改性环氧树脂材料具有特殊的相界面结构, 因而改性环氧树脂的性能更加优异。

4 结论

(1) 由于弹性纳米粒子可在环氧树脂中达到纳米级分散, 与环氧树脂相之间存在很大的相界面, 且在二相界面有化学反应和强烈的相互作用, 使弹性纳米粒子改性环氧树脂具有极好的冲击韧性, 且可使环氧树脂相的 T_g 升高, 从而使改性环氧树脂的冲击韧性和耐热温度同时得到提高。这一反常现象在微米级橡胶增韧塑料中未曾被发现过。

(2) 与羧基丁腈弹性纳米粒子比较, 丁苯吡弹性纳米粒子含有更多的反应性官能团, 并可参与环

树脂的固化反应, 因此, 使改性环氧树脂的韧性和耐热性提高更多。

(3) 由于弹性纳米粒子粒径小, 当增韧环氧树脂受冲击时, 环氧树脂基体可产生较大的塑性流动和较多的塑性形变带, 因而可大幅度提高环氧树脂的冲击强度。

参 考 文 献

- 1 张楷亮, 王立新, 等. 有机蒙脱石增强环氧树脂纳米复合材料的研究. 塑料工业, 2001, 29(3): 27~28
- 2 惠雪梅, 张 炜, 王晓洁. 环氧树脂纳米复合材料研究进展. 合成树脂及塑料, 2003, 20(6): 62~65
- 3 吴培熙, 张留城编著. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 311~335
- 4 Yee A F, Pearson R A. Toughening mechanisms in Elastomer-modified epoxies. J Mater Sci, 1986, 21: 2462~2474
- 5 Pearson R A, Yee A F. Toughening mechanisms in Elastomer-modified epoxies. J Mater Sci, 1986, 21: 2475~2488
- 6 Pearson R A, Yee A F. Toughening mechanisms in Elastomer-modified epoxies. J Mater Sci, 1989, 24: 2571~2580
- 7 McGarry F J. Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy. Polymer Engineering and Science, 1973, 13(1): 29~34
- 8 Qiao J, Wei G, Zhang X, et al. US Patent, 6 423 760, 2002-07-23
- 9 McGarry F J. Rubber-Toughened Thermosets. In: Charles B. Arndts. Polymer Toughening. New York: Marcel Dekker Inc, 1999.

- 175~188
- 10 Liu Y, Zhang X, Wei G, et al. Special effect of Ultra-fine rubber particles on plastic toughening. *Chinese J of Polym Sci*, 2002, 20: 93~98
- 11 Huang F, Liu Y, Zhang X, et al. Effect of elastomeric Nano-particles on toughness and heat resistance of epoxy resin. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 786~790[DOI]
- 12 Zhang M, Liu Y, Zhang X, et al. The Effect of elastomeric Nano-particles on the mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene. *Polymer*, 2002, 43: 5133~5138[DOI]
- 13 殷敬华, 莫志深主编. 现代高分子物理学. 北京: 科学出版社, 2001. 222
- 14 Azimi H R, Pearson R A, Hertzberg R W. Fatigue of Rubber-modified epoxies: Effect of particle size and volume fraction. *J Mater Sci*, 1996, 31: 3777~3789
- 15 Jose M, Parada R, Percec V. Interchain electron Donor-acceptor complexes: A model to study polymer-polymer miscibility. *Macromolecules*, 1986, 19: 55~64.
- 16 Pearce E M, Kwei T K, Min B Y. Polymer compatibilization through hydrogen bonding. *J Macromolecules Sci Chem*, 1984, A21:1181~1216
- 17 Kwei T K. The Effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1984, 22:307~313[DOI]
- 18 陈平, 刘胜平编著. 环氧树脂. 北京: 化学工业出版社, 1999. 94~95