

半酯改性环氧 E-44 的合成及其性能研究

童婷, 袁新强, 李培友, 李雷权, 包维维, 李亚鹏, 丁镠

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723001)

摘要: **目的** 研究半酯质量分数对环氧树脂性能的影响, 获得较佳参数, 制备性能优良的半酯改性环氧树脂。**方法** 采用半酯法合成半酯改性环氧树脂, 通过酸值计算、傅里叶变换红外光谱、接触角和热重分析研究酯化规律及改性树脂的疏水性和热力学性能等。**结果** 酸值随时间的变化基本符合指数函数。随着半酯含量的增加, 接触角虽然整体上呈递减趋势, 但在半酯质量分数为 50% 时, 接触角较大; 半酯与环氧树脂充分反应, 热稳定性较好。**结论** 成功合成了半酯改性环氧树脂, 改性环氧树脂的力学性能和热稳定性得到提高。

关键词: 丙烯酸酯树脂; 环氧树脂; 半酯法

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)19-0116-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.19.016

Preparation and Properties of Epoxy E-44 Modified Semi-ester

TONG Ting, YUAN Xin-qiang, LI Pei-you, LI Lei-quan, BAO Wei-wei, LI Ya-peng, DING Liu

(School of Materials and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

ABSTRACT: The influence of semi-ester mass fraction on the properties of epoxy resin was studied, and the better parameters were obtained to prepare the semi-ester modified epoxy resin with excellent performance. Semi-ester modified epoxy resin was synthesized by semi-ester method. The esterification law and the hydrophobicity and thermodynamic properties of the modified resin were studied by acid value calculation, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), contact angle (CA) and thermogravimetric analysis (TGA). The change of acid value with time basically conformed to the exponential function. With the increase of the content of semi-ester, the contact angle decreased as a whole, while the contact angle was larger when the mass fraction of semi-ester was 50%, the semi-ester and epoxy resin fully reacted, and the thermal stability was good. The semi-ester modified epoxy resin was successfully synthesized, and the mechanical properties and thermal stability of the modified epoxy resin were improved.

KEY WORDS: acrylic resin; epoxy resin; semi-ester method

近年来, 光固化技术在高分子材料领域得到了稳步发展, 该技术具有节能、无溶剂排放、固化速度快、安全、低污染等显著优点^[1]。这一环境友好的工艺激发了人们开发现代包装印刷工业水性密封剂的兴趣。环氧树脂 E-44 含有活性较高的脂肪族羟基和醚键官能团, 主链上也含有大量的苯环硬链和柔性羟基官能

团, 其力学性能优良、粘结性较强、不易被酸碱腐蚀、不易导电, 且价格较低, 因此被广泛应用于包装工业、胶粘剂、汽车工业、电气绝缘材料等领域^[2-5]。环氧树脂中存在极性基团, 固化后会出现脆性大、冲击强度差、耐候性差、耐裂纹扩展性差等缺点, 因此, 限制了环氧树脂在一些领域中的应用^[6-7]。综上所述,

收稿日期: 2019-11-29

基金项目: 陕西理工大学校级科研基金 (SLGKY2017-13); 陕西理工大学基金 (SLG1810); 陕西理工大学重点科研机构开放课题 (SLGPT2019KF01-03)

作者简介: 童婷 (1988—), 女, 硕士, 助理实验师, 主要研究方向为树脂合成和性能。

对环氧树脂的改性一直是研究者研究的热门课题。

环氧树脂的改性方法有很多,主要分为物理改性和化学改性,由于物理改性效果不佳,因此通常采用化学改性^[8-9]。Chaudhary 等^[10]采用聚氨酯改性环氧树脂,采用不同相对分子质量(600~1500)的聚乙二醇与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)合成聚氨酯预聚物,随后与环氧树脂发生接枝反应。改性后的环氧树脂共混物拉伸强度、冲击强度、断裂韧性和断裂能力分别提高了61%,212%,45%和184%,说明聚氨酯改性环氧树脂有效提高了环氧树脂的机械强度。Niu 等^[11]采用丙烯酸树脂对环氧树脂进行改性,先以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸为原料合成含有羧基的丙烯酸树脂;然后使用制得的丙烯酸树脂对环氧树脂进行改性;随后添加杆状硅镁土,其会与改性环氧树脂之间形成共价键,使硅镁土在树脂中均匀分散,最终导致改性后树脂的冲击强度、弹性模量和拉伸强度得到显著提高。Jiang 等^[12]采用有机硅改性环氧树脂,成功合成了二苯基硅二醇改性环氧树脂和新型固化剂,发现两者反应得到固化产物的热分解速率、玻璃化转变温度(T_g)较低,拉伸模量、拉伸强度较高;固化产物的横截面发生了延性断裂,表明硅氧键具有增韧作用。

由上述可知,固化膜的理化性能由低聚物的性质决定,在紫外光作用下,预聚物中不饱和基团会快速发生聚合反应,由线性预聚物交联成三维网状高聚物^[13]。目前,越来越多的紫外光固化低聚物/预聚物被引入涂料的配方以及加工过程中。多功能环氧丙烯酸酯是一种最常用的低聚物树脂,在紫外光照射下容易通过烯炔双键进行聚合和交联,进而形成高度交联的聚合物薄膜^[14-16]。另外,丙烯酸树脂含有羧基官能团,将羧基引入环氧树脂分子内部,可以提高环氧树脂的韧性、附着力、冲击强度以及耐候性等。与丙烯酸相比,丙烯酸酯的相对分子质量较大,官能团较多,且具有粘度高、挥发性低、固化速度快和交联密度大等特点^[17]。半酯法是一种工艺成熟、应用广泛的方法^[18],半酯指多元醇中的羟基与有机酸中的羧基进行酯化反应生成的端基含羧基或羟基的加成物,半酯中含有2个不饱和双键和1个羧基,属于多功能团丙烯酸酯单体。将半酯引入环氧树脂,在紫外光照射下易发生聚合与交联,因此经半酯改性的环氧树脂具有较高的光敏性^[19]。固化后的树脂具有屏蔽效果,被广泛应用于食品、医药、化妆品和办公家具等领域。文中拟采用半酯法,即先将顺丁烯二酸酐与丙烯酸羟乙

酯进行加成反应,制备半酯;再用制备的半酯改性环氧树脂,探究酯化过程的条件、规律以及改性树脂的力学和热学性能,为后续光敏预聚物的研究以及包装工业的发展奠定基础。

1 实验

1.1 主要原料

主要原料:环氧树脂(E-44),工业级,兰州蓝星树脂有限公司;顺丁烯二酸酐,分析纯,天津市登峰化学试剂厂;丙烯酸羟乙酯,分析纯,麦克林有限公司;N,N-二甲基苯胺,分析纯,天津欧博凯化工有限公司;对羟基苯甲醚,分析纯,麦克林有限公司;三乙醇胺,分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司;氢氧化钾,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市滨海科迪化学试剂有限公司;丙酮,分析纯,深圳市东盈化工有限公司;去离子水,自制。

1.2 丙烯酸改性环氧树脂的制备

将质量比为1:1的顺丁烯二酸酐、丙烯酸羟乙酯与催化剂、阻聚剂加入固定在油浴锅上且装有回流冷凝器、温度计和机械搅拌器的三口烧瓶中,搅拌升温至设定温度时测酸值。当丙烯酸羟乙酯的羟基与顺丁烯二酸酐的酸酐反应时,酸酐的环打开,即C—O键断开。—C=O不仅与烯炔羟乙酯中的—OH相连,形成羧基—OOH,还可与—C₂H₄连接,见图1。酸酐的酸性是羧基的2倍,当酸酐逐渐消失,羧基逐渐形成时,酸值逐渐下降,当酸值下降到约为初始酸值的一半时,即半酯制备成功。

在环氧树脂中加入不同质量分数的半酯(质量分数分别为40%,50%,60%,70%,80%),N,N-二甲基苯胺和对羟基苯甲醚,并对其加热,升温至115℃时再次测酸值。半酯中的羧基—COO—H键、环氧基C—O—C键和亲核试剂和环碳原子间的键几乎同时断裂,这时反应物选择进攻取代基较少的环碳原子,因为这个位置空间阻碍较小。当环氧树脂中的环氧环打开时,半酯中的羧基使氧原子质子化,导致氧原子带正电,需向相邻碳原子吸引电子,因此羧基断开的—H会与环氧基中的—O—键结合,羧基中—COO—会与环氧基中—CH₂—结合,得到丙烯酸改性环氧树脂,见图2。

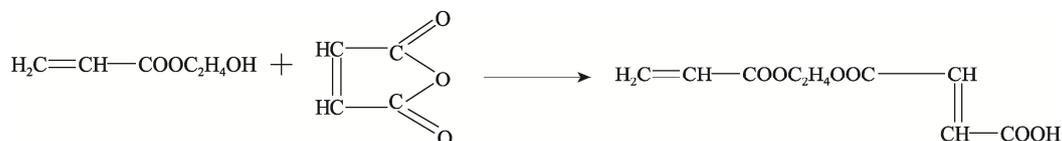


图1 半酯合成原理

Fig.1 Synthesis principle of the semi-ester

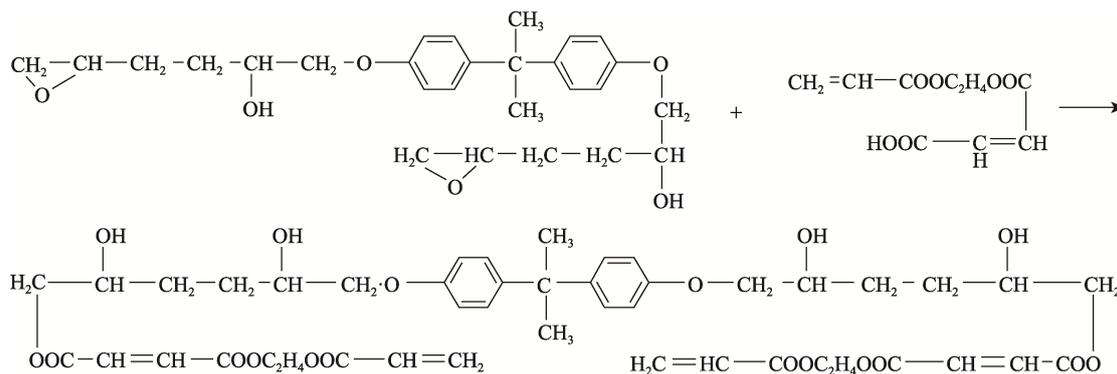


图2 半酯改性环氧树脂合成原理
Fig.2 Synthesis principle of epoxy resin modified by semi-ester

1.3 酸值计算

在上述反应过程中,每隔 30 min 称取 0.5~1 g 样品放入烧杯中,充分搅拌直至完全溶解;随后加入 2~3 滴酚酞,用 0.2 mol/L 的 KOH 标准溶液进行滴定,直到溶液颜色发生变化,并保持 20 s 不褪色^[20]。

反应进程中酸值的计算见式(1)。

$$D = \frac{C \times V \times 56}{m} \quad (1)$$

式中: D 为酸值 (mg/g); C 为 KOH 标准溶液的浓度 (mol/L); V 为滴定所消耗的 KOH 标准溶液体积 (mL); m 为反应物总质量 (g)。

1.4 性能表征

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet6700) 对环氧改性丙烯酸树脂的结构进行分析,样品测试波数范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。采用接触角测量仪 (JC2000CS) 测量改性树脂疏水性的变化,在水滴滴下 2 s 后开始测量接触角。采用热重分析仪 TG (TG/DSC) 分析改性树脂的热稳定性,在氮气气氛下,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围为 $30\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 酯化过程的控制

在不同温度下,顺丁烯二酸酐和丙烯酸羟乙酯反应形成半酯的酸值变化曲线见图 3。在合成半酯的过程中,丙烯酸羟乙酯中的羟基与顺丁烯二酸酐发生开环反应,反应比例为 1:1 (物质的量)。由于过高的温度容易引起双键的热聚合或其他副反应,甚至爆聚,因此,文中选择对比分析 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下的反应速率。由图 3 可知,随着反应时间的增加,反应物浓度变小,酸值下降速率由快变慢,最后趋于 0。由拟合曲线可知,酸值随时间的变化基本符合指数函数 $y=y_0+Ae^{-x/t}$ (其中 y_0, A 和 t 为常数) 的规律。酸值初始值为 520 mg/g ,在反应温度为 $85\text{ }^\circ\text{C}$,反应时

间为 5 h 时,半酯酸值在 310 mg/g 以上;在反应温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 4.5 h 时,半酯酸值降到了 280 mg/g ,近似为初始酸值的一半,此时反应的转化率约为 90% 以上,即半酯成功合成。

不同质量分数的半酯与环氧树脂反应过程中的酸值变化曲线见图 4。以环氧树脂为基体,为了调节大分子链中不饱和键的含量,反应时加入了不同比例的半酯。由图 4 可知,在相同时间下,随着半酯含量的增加,酸值下降的速率逐渐下降。当半酯质量分数为 80% 时,初始酸值为 220 mg/g ,在 7 h 后酸值降为 150 mg/g ,酸值较高,说明反应不充分。当半酯质量分数为 40%, 50% 时,酸值下降得较多,酸值由 100 mg/g 左右降到 10 mg/g 左右,反应转化率约为 90%,趋于稳定;酸根基本消失,说明反应过程基本完成。这与图 2 的反应式原理相符合,说明半酯成功改性了环氧树脂。

2.2 半酯改性环氧树脂的红外光谱分析

半酯改性环氧树脂的傅里叶红外光谱曲线见图 5,其波数范围在 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 之间。由半酯红外光谱曲线可知, 2967 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动峰;在 1774 cm^{-1} 和 1853 cm^{-1} 处未出现顺丁烯二酸酐中酸酐

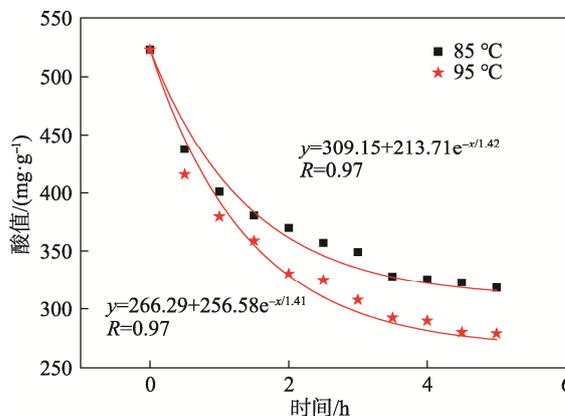


图3 不同温度、反应时间下半酯的酸值变化曲线
Fig.3 Changes of acid value in semi-ester at different temperature for different reaction time

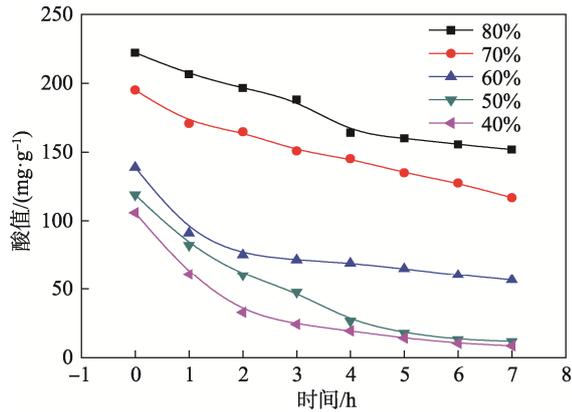


图 4 半酯改性环氧树脂反应过程中的酸值变化曲线
Fig.4 Changes of acid value in the reaction of epoxy resin modified by semi-ester

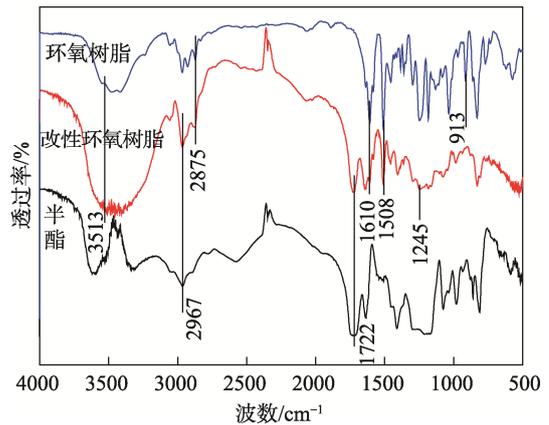


图 5 半酯改性环氧树脂的红外光谱曲线
Fig.5 FTIR spectrum of epoxy resin modified by semi-ester

基的伸缩振动，表明顺丁烯二酸酐开环反应基本结束；在 1722 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 峰，可能为酯基或羧基^[21]，表明可能成功合成了半酯。

由改性环氧树脂与环氧树脂的红外光谱曲线可知， 3513 cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 的伸缩振动， 2875 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_3$ 的对称伸缩振动^[13]， $1610, 1508\text{ cm}^{-1}$ 处是苯环骨架的伸缩振动峰，环氧基的特征吸收峰仅出现在环氧树脂红外光谱曲线中，位于 910 cm^{-1} 处^[22]，表明合成的半酯与环氧树脂发生了反应。在改性环氧树脂的红外光谱曲线中， 1245 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动峰。再结合上述酸值的计算，得出 1722 cm^{-1} 处出现的 $\text{C}=\text{O}$ 峰为酯基，表明半酯改性树脂成功。

2.3 半酯改性环氧树脂的疏水性分析

通过接触角分析了半酯改性环氧树脂的疏水程度，见图 6。由图 6 可知，纯环氧树脂的接触角达到了 79.32° 。为了进一步探究改性环氧树脂疏水性的影响，测量了改性环氧树脂的接触角，图 6b—f 为不同半酯质量分数（40, 50, 60, 70, 80%）的改性环氧树脂接触角，分别为 $70.43^\circ, 78.91^\circ, 62.94^\circ, 57.54^\circ$ 。当半酯质量分数为 80% 时，无法测量接触角，这是因为半酯质量分数超过 50% 以后，反应物中含有未参与反应的半酯，其含有亲水性基团，因此随着半酯含量的增加接触角越来越小。由接触角的大小可知，当半酯质量分数为 50% 时，两者反应较为充分，这是因为亲水基羧基消失，因此接触角较大，疏水性较好。

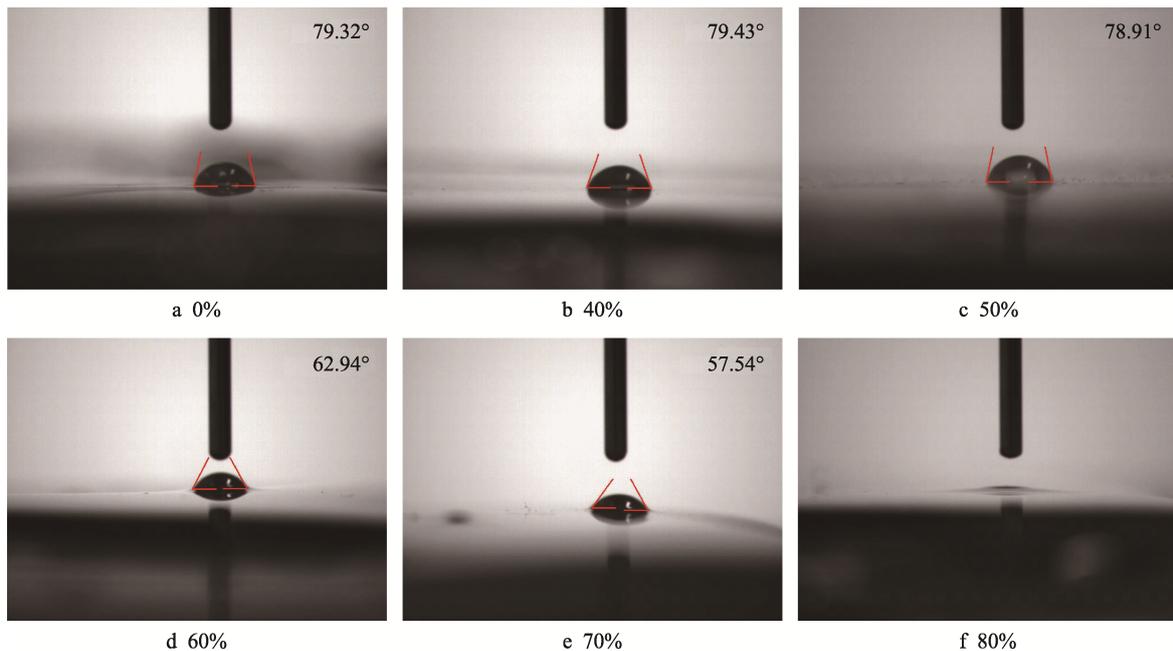


图 6 不同半酯含量改性环氧树脂的接触角
Fig.6 Contact angle of epoxy resin modified with different semi-ester contents

2.4 半酯改性环氧树脂的热稳定分析

半酯改性环氧树脂的热失重曲线见图7, 具体数值见表1。由图7中可知, 改性环氧树脂的质量损失曲线分为2个区域, 区域1是未反应半酯的分解曲线, 区域2是改性树脂的分解曲线。表1列出了2个区域的温度范围, 区域1的起始分解温度随着半酯含量的增加逐渐降低, 该区域出现了质量损失最快的点(最大分解温度)。区域1是一些未参与反应的半酯热失重曲线, 当温度相对较低时, 未参与反应的半酯在改性环氧树脂中处于游离态, 且相对分子质量相对较小, 易挥发或分解。区域2显示出随着温度的增加, 环氧树脂的半酯完全分解, 只剩下改性环氧树脂。区域2的起始分解温度随着半酯含量的增加而降低, 质量损失最快的点也向低温方向移动, 说明半酯改性环氧树脂后, 使其分解温度降低。当半酯质量分数为50%时, 半酯与环氧树脂基本反应完全, 因此其质量损失最快的点对应的温度与纯环氧树脂接近。

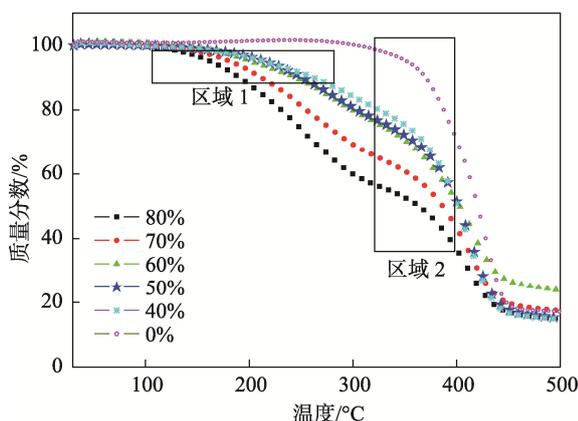


图7 不同半酯含量改性环氧树脂的TGA曲线
Fig.7 TGA curve of epoxy resin modified with different semi-ester contents

表1 不同半酯含量改性环氧树脂的TGA参数
Tab.1 TGA parameters for epoxy resin modified with different semi-ester contents

试样(质量分数)	区域1		区域2		质量损失率/%
	起始分解温度/°C	最大分解温度/°C	起始分解温度/°C	最大分解温度/°C	
半酯(80%)	133	193	340	380	83.85
半酯(70%)	156	203	321	380	83.49
半酯(60%)	168	235	317	380	78.06
半酯(50%)	168	223	318	385	82.93
半酯(40%)	183	250	312	383	83.91
纯环氧树脂	—	—	301	387	83.15

3 结语

在酯化过程中, 酸值随时间的变化曲线基本符合指数函数。对比经不同质量分数半酯改性的环氧树脂的酸值变化曲线发现, 在半酯质量分数为50%时, 酸值下降得相对较多, 反应的转化率约为90%。

当半酯质量分数小于50%时, 接触角最大, 其疏水性与纯环氧树脂基本一样; 当半酯质量分数小于等于50%时, 两者充分反应, 亲水基羧基消失, 疏水性较好。

随着半酯含量的增加, 热重曲线中逐渐呈现出2个质量损失区域, 区域1是未反应半酯的分解曲线, 区域2是改性树脂的分解曲线; 当改性树脂的半酯质量分数为50%时, 半酯与环氧树脂基本完全反应, 热稳定性较好。

参考文献:

- [1] ENDRUWEIT A, JOHNSON M S, LONG A C. Curing of Composite Components by Ultraviolet Radiation: a Review[J]. *Polymer Composites*, 2006, 27(2): 119—128.
- [2] 钱大庆, 庄爱玉, 李敏. 环氧改性丙烯酸树脂防腐涂料的研制[J]. *涂料工业*, 2002, 32(5): 13—15. QIAN Da-qing, ZHUANG Ai-yu, LI Min. Development of Epoxy Modified Acrylic Anticorrosive Coating[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2002, 32(5): 13—15.
- [3] 刘利文, 王东红, 乔妙杰. 环氧丙烯酸树脂改性技术研究进展[J]. *中国涂料*, 2011, 26(5): 27—32. LIU Li-wen, WANG Dong-hong, QIAO Miao-jie. Research Progress of Modification Technology of Epoxy-acrylic Resin[J]. *China Coatings*, 2011, 26(5): 27—32.
- [4] SIYUAN Y, JINCHENG W, JUNHUA W. Investigation on the Application Properties of Epoxy Resin and Glass Fiber in RTV Mold Rubber[J]. *E-polymers*, 2016, 16(6): 437—445.
- [5] 李罕, 罗廷福, 黄梦瑶, 等. 查尔酮环氧树脂的合成及其固化性能[J]. *合成化学*, 2019, 27(4): 298—302. LI Han, LUO Ting-fu, HUANG Meng-yao, et al. Synthesis and Curing Properties of Chalcone Epoxy Resin[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2019, 27(4): 298—302.
- [6] 蒋涛, 李爽, 赵辉, 等. 化学共聚改性环氧树脂研究进展[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2017(6): 76—81. JIANG Tao, LI Shuang, ZHAO Hui, et al. Research Progress of Epoxy Resin Modified by Chemical Copolymerization[J]. *Journal of Hubei University (Natural Science)*, 2017(6): 76—81.
- [7] 周存, 吕静成. 五氧化二磷改性水性环氧树脂的合成及性能[J]. *中国塑料*, 2018, 32(12): 61—68. ZHOU Cun, LYU Jing-cheng. Synthesis and Properties of Waterborne Epoxy Resin Modified with P₂O₅[J].

- China Plastics, 2018, 32(12): 61—68.
- [8] WAN K, LI J, XU W, et al. Enhanced Interphase Adhesion and Anticorrosion Properties in Epoxy Coating Modified via Acrylic Resin[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(11): 8914—8926.
- [9] 苏倩倩, 刘伟区, 侯孟华. 有机硅改性提高环氧树脂韧性和耐热性的研究[J]. 精细化工, 2008, 25(1): 31—34.
SU Qian-qian, LIU Wei-qu, HOU Meng-hua. Investigation of Siloxane-modified Epoxy Resins for Improving Toughness and Thermal Properties[J]. Fine Chemicals, 2008, 25(1): 31—34.
- [10] CHAUDHARY S, PARTHASARATHY S, KUMAR D, et al. Graft-interpenetrating Polymer Networks of Epoxy with Polyurethanes Derived from Poly (Ethylene terephthalate) Waste[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(13): 378—387.
- [11] NIU X, HUO L, CAI C, et al. Rod-like Attapulgite Modified by Bifunctional Acrylic Resin as Reinforcement for Epoxy Composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(42): 16359—16365.
- [12] JIANG S, ZHA S, XIA L, et al. Synthesis and Characterization of Diphenylsilanediol Modified Epoxy Resin and Curing Agent[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2015, 29(7): 641—656.
- [13] 吴信. 光固化水性丙烯酸接枝改性环氧树脂的研究[D]. 江门: 五邑大学, 2016: 12—35.
WU Xin. Study on Epoxy Resin Grafted by UV Curable Waterborne Acrylic Acid[D]. Jiangmen: Wuyi University, 2016: 12—35.
- [14] CHAMBHARE S U, LOKHANDE G P, JAGTAP R N. Design and UV-curable Behaviour of Boron Based Reactive Diluent for Epoxy Acrylate Oligomer Used for Flame Retardant Wood Coating[J]. Designed Monomers & Polymers, 2017, 20(1): 125—135.
- [15] RWEI S P, CHEN Y M, CHIANG W Y, et al. A Study of the Curing and Flammability Properties of Bisphenol a Epoxy Diacrylate Resin Utilizing a Novel Flame Retardant Monomer, Bis[di-acryloyloxyethyl]-p-tert-butyl-phenyl Phosphate[J]. Materials, 2017, 10(2): 202.
- [16] NAJAFI F, HADAVAND B S, POURNAMDAR A. Trimethoxysilane-assisted UV-curable Urethane Acrylate as Clear Coating: from Synthesis to Properties[J]. Colloid & Polymer Science, 2017: 295(9): 1717—1728.
- [17] 李东兵. 活性丙烯酸酯单体的制备及其光聚合性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017: 5—53.
LI Dong-bing. A Study of Preparation and Photopolymerization Properties of Reactive Acrylic Ester Monomer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017: 5—53.
- [18] KRICHELDORF H R, YASHIRO T, WEIDNER S. Isomerization-free Polycondensations of Maleic Anhydride with α,ω -Alkanediols[J]. Macromolecules, 2009, 42(17): 6433—6439.
- [19] 解一军, 刘盘阁, 姬荣琴, 等. 半酯法合成环氧丙烯酸酯型光敏涂料[J]. 河北工业大学学报, 2002, 31(2): 65—73.
XIE Yi-jun, LIU Pan-ge, JI Rong-qin, et al. Synthesis of Epoxy Acrylate Type Photosensitive Coating by Semi-ester Method[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2002, 31(2): 65—73.
- [20] 解一军. 光敏涂料的制备与性能表征[D]. 天津: 河北工业大学, 2001: 3—27.
XIE Yi-jun. Studies on the Synthesis and Characterization of Photosensitive coatings[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2001: 3—27.
- [21] 殷秋, 崔朝亮, 李卫星, 等. 丙烯酸-顺丁烯二酸酐聚合物亲水改性聚苯砜膜[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(6): 1412—1418.
YIN Qiu, CUI Zhao-liang, LI Wei-xing, et al. Hydrophilic Modification of PPSU Membranes Using PANOMA Polymers[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017, 31(6): 1412—1418.
- [22] 邹正宇, 宋胜利. 水性环氧树脂的制备及性能研究[J]. 山西化工, 2017, 67(6): 7—10.
ZOU Zheng-yu, SONG Sheng-li. Preparation and Properties of Waterborne Epoxy Resin[J]. Shanxi Chemical Industry, 2017, 67(6): 7—10.