# 双酚 A 环氧树脂改性二氧化双环戊二烯体系 固化动力学分析及其性能研究<sup>\*</sup>

吕文丽<sup>1,2</sup>,肖加余<sup>1</sup>,徐旺生<sup>2</sup>,曾竟成<sup>1</sup>,刘 钧<sup>1</sup>,蒋卫和<sup>3</sup>

(1. 国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073;

3. 湖南岳阳昌德化工实业有限公司,湖南 岳阳 414004)

摘 要:二氧化双环戊二烯(CDR-0122)环氧树脂固化物的耐热性较好,但脆性大。采用不同质量分数的环氧(E-51)改性 CDR-0122。对不同的改性体系进行 DSC 分析,确定其活化能、反应级数和最佳固化工艺。对改性的 CDR-0122 环氧树脂固化物进行力学性能和耐温性能测试。结果表明:当加入 E-51 的质量分数为 30% 时,CDR-0122 的树脂体系的综合性能最优。相比改性前,改性后的树脂体系活化能略有下降,并且其拉伸强度和弯曲强度分别提高了 52.38% 和 54.77%,但玻璃化转变温度略有下降。

关键词:二氧化双环戊二烯; E – 51;改性;力学性能;耐温性能;

中图分类号:TN248 文献标志码:A 文章编号:1001-2486(2012)03-0038-06

# Curing dynamics analysis and properties of acycloaliphatic modified by bisphenol A(E - 51) epoxy resin

LV Wenli<sup>1,2</sup>, XIAO Jiayu<sup>1</sup>, XU Wangsheng<sup>2</sup>, ZENG Jingcheng<sup>1</sup>, LIU Jun<sup>1</sup>, JIANG Weihe<sup>3</sup>

(1. College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. College of Chemical Engineering and Pharmacy, University of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

3. Changde Chemcial Corporation Limited, Yueyang 414004, China)

**Abstract:** Acycloaliphatic(CDR -0122) epoxy resin has good heat-resistance, but it is characterized by being brittle. CDR -0122 modified with different mass fraction of epoxy (E-51) were studied. First, DSC analysis was carried out to determine the activation energy, reaction order and the best curing procedure of the modified resin. Then mechanical property and heat-resistance property of the cured modified resin were tested. The results showed that, compared with the unmodified CDR -0122, the activation energy of the modified resin system decreased slightly, and its tensile strength and flexural strength increased by 52.38% and 54.77%, respectively, but the glass transition temperature decreased slightly. Considering all aspects of performance, the system of CDR -0122 modified with 30 wt% E-51 is the best one.

Key words: acycloaliphatic; epoxy; modification; mechanics property; heat-resistance

随着近代科学技术的发展,运载火箭、导弹和 航天飞机等空间运载工具以及飞机、汽车和船舶 等交通工具都朝着可靠性好、寿命长和能耗低的 方向发展。这些新的设计思想对树脂基复合材料 的性能,特别是耐高温性能提出了更高的要 求<sup>[1]</sup>。作为复合材料基体的树脂除了要具备耐 高温性能外,还需要良好的力学性能、耐疲劳和耐 冲击性能等。单纯的耐热性好而其他综合性能不 好的树脂,其使用价值不大。

二氧化双环戊二烯(CDR-0122)是一种特种耐高温树脂,但同时CDR-0122环氧树脂的固化物脆性较大,限制了它的广泛应用。因此,协调

好环氧树脂固化体系韧性和耐高温性之间的矛盾,在保证它耐热性变化不大或提高的情况下增强其韧性,对扩大其应用领域具有很大的实用意义。现阶段,国内对 CDR -0122 环氧树脂的应用研究比较少,而国外已广泛应用于军工、航空等关键领域,但核心技术保密,公开的文献较少。

环氧树脂基体的增韧方法主要有两种<sup>[2]</sup>:① 在环氧树脂中加入橡胶弹性体分散相来增韧。② 用热固性树脂连续贯穿于环氧树脂网络中形成互 穿网络、半互穿网络结构来增韧。其中橡胶弹性 体增韧改性环氧树脂是以牺牲耐热性和刚性为代 价。本文采用第二种方法,通过热固性环氧树脂

<sup>2.</sup> 武汉工程大学 化工与制药学院,湖北 武汉 430073;

<sup>\*</sup> 收稿日期:2011-07-16

**基金项目:**国家部委基金项目

作者简介:吕文丽(1986—),女,湖北荆州人,博士研究生, E-mail: 276191477@qq.com; 肖加余(通信作者),男,教授,博士,博士生导师,E-mail: jiayuxiao@tom.com

E-51 来改性 CDR -0122,由于两者同为环氧树 脂,它们的相容性很好,且 E-51 引入的羟基增 强其交联反应提供强的韧性并维持耐热性基本不 变。同时树脂的交联程度和固化效果直接决定着 固化物的性能,因此,在树脂和固化剂体系确定的 前提下,选取最佳固化工艺条件以获得具有最佳 固化性能的研究就显得尤为重要。树脂的固化反 应动力学研究是确定其最佳固化工艺条件较为直 接和有效的途径。为此,本文利用不同配比的 E -51 改性 CDR -0122 环氧树脂,并对树脂体系 的固化反应动力学进行研究,以此来确定其最佳 的固化工艺条件。然后测试浇铸体的拉伸性能、 弯曲性能以及玻璃化转变温度。

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

CDR-0122 环氧值为 1.20~1.22, 白色粉 末,产自湖南岳阳昌德化工有限公司; E-51 环氧 值为 0.51~0.54, 淡黄色粘稠液体, 产自湖南岳 阳石油化工总厂; 顺酐纯度≥99.5%, 分析纯, 白 色粉末, 产自天津博迪化工股份有限公司; 甘油纯 度≥99.0%, 分析纯, 无色透明粘稠液体, 产自天 津市大茂化学试剂厂。结构式见表 1。



表1 原材料结构式

1.2 样品制备和测试方法

## 1.2.1 浇铸体制备

将环氧树脂 CDR - 0122 与固化剂顺酐、促进 剂甘油按质量比 100:51:7.5 混合后,在 60℃下 加热溶解、减压脱泡。然后加入 E - 51 与固化剂 顺酐的混合物,其中 E - 51 环氧树脂改性剂分别 按质量分数为 10%、20%、30%、40% 和 50% 加 人,而混合物中的环氧树脂 E - 51 与固化剂顺酐 按质量比 100:49.2 加入。搅拌混匀后再倾入已 涂有脱模剂的预热模具中。按程序升温固化,固 化完后冷却至室温。

1.2.2 浇铸体固化制度的确定

采用德国 NETZSCH 公司产 DSC 200 F3 型差 示扫描量热仪对样品的放热情况进行动态 DSC 监测,确定固化工艺。用量为 5 ~ 10mg,升温速率  $\beta = dT/dt$  分别为 5、10、15、20℃/min。

1.2.3 力学性能测试:

按照 GB/T 2570 - 1995 测试弯曲性能;按照 GB/T 2568 - 1995 测试拉伸性能。

1.2.4 玻璃化转变温度(Tg)

采用 DSC 200 F3 型差示扫描量热仪对样品的放热情况进行动态的 DSC 监测,用量为 5 ~ 10mg,对树脂固化物按 10℃/min 的升温速率进行 DSC 扫描,测试固化物的玻璃化转变温度。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 DSC 分析

采用 DSC 200 F3 型差示扫描量热仪对不同 质量比 E – 51 改性的 CDR – 0122 样品的放热情 况进行动态的 DSC 监测<sup>[3-6]</sup>,升温速率  $\beta = dT/dt$ 分别为 5、10、15、20℃/min。在选定的升温速率 下,不同质量分数 E – 51 改性的动态 DSC 曲线如 图 1。

由图1可知,每个波峰的起始温度T<sub>i</sub>、峰值温 度 $T_{\rm n}$ 及终止温度 $T_{\rm f}$ 的值。同一配比的树脂体系 固化反应的起始温度 $T_i$ 、峰值温度 $T_n$ 及终止温度  $T_{\rm f}$ 均随升温速率的增大而向高温方向移动。而 不同配比的树脂体系在同一升温速率下随着 E-51 量的增加,反应的放热峰相差较大,但起始温 度 $T_i$ 、峰值温度 $T_n$ 和终止温度 $T_f$ 相差不大。当 CDR-0122 树脂未改性(E-51 为0)时,升温速 率为5、10、15℃/min 时的峰形是双峰,峰形随升 温速率 $\beta$ 的加快而逐渐变小,定义第1个波峰为  $\mu_1$ ,第2个波峰为 $\mu_2$ ;而当升温速率为20°C/min 时的峰形为单峰。这是由于当升温速率过快时, 第1步和第2步反应趋于同时进行,使两个峰的 区别显现得不是特别明显,因此未改性时的树脂 体系可以认为具有两个放热峰,是两步反应。它 的反应机理是首先醇与酸酐反应生成含酯键的羧 酸;然后羧酸与环氧基开环反应,生成含羟基的中 间化合物;中间化合物中的羟基既可以再与酸酐 反应生成含酯键的羧酸化合物,并且两者均可与 环氧基反应。而加入 E - 51 后均呈单峰。这是 因为未用 E - 51 改性时,CDR - 0122 环氧树脂不 含羟基,它直接与酸酐的反应速度非常慢,它的反 应机理是先由多元醇与酸酐反应后,再与环氧基 反应。而通过 E-51 改性后,由于 E-51 与 CDR -0122 的相容性很好,环氧基和羟基赋予了其相 互反应的活性,使反应一步完成。





(f)50%E-51

图 1 不同质量分数 E – 51 改性 CDR – 0122 树脂体系在不同升温速率下的动态 DSC 曲线 Fig. 1 Dynamic DSC curves of CDR – 0122 of modified resin system with different mass fraction of E – 51 resin

2.1.1 活化能的确定

活化能是表征体系聚合反应进行难易程度的 量度。通常化学反应的活化能 *E*<sub>a</sub> 大致在 40~ 400 kJ·mol<sup>-1</sup>, 一般来说,  $E_a < 40$  kJ·mol<sup>-1</sup>, 则 反应在室温以下即可以瞬时完成, 若  $E_a > 100$  kJ ·mol<sup>-1</sup>,则要适当地进行加热,反应才能进行。  $E_a$  越大,能迅速完成反应要求的温度也越高<sup>[3]</sup>。

本实验通过 DSC 热分析数据来计算固化反应动力学参数,用 DSC 法研究固化动力学有多种 计算动力学参数的方法,其中比较常用的是 Kissinger方法。对于环氧树脂的动态固化反应 Kissinger方程为

$$\ln \frac{\beta}{T_{\rm p}^2} = \frac{E_{\rm a}}{\rm R} \cdot \frac{1}{T_{\rm p}} + \ln \frac{A\rm R}{E_{\rm a}} \tag{1}$$

式中 $\beta$ 为等速升温速率(K·min<sup>-1</sup>),R为气体常数8.314J/mol, $T_p$ 为峰值温度,A和 $E_a$ 分别为表观频率因子和反应活化能。

由式(1)可知频率因子:









and  $1/T_p$  of unmodified resin system

由上式(1)易知 ln( $\beta/T_p^2$ )与 1/ $T_p$ 存在线性 关系,将 5、10、15、20 ℃/min 升温速率下的值进 行线性拟合,见图 2 和 3。由式(1)和图 2、3 可知 直线的斜率即为 –  $E_a/R$ ,则易求得不同量 E – 51 改性体系的活化能见表 2 和表 3。改性前 $\mu_1$ 的活



图 3 不同质量分数 E - 51 改性树脂体系 ln(β/T<sup>2</sup><sub>p</sub>) 与 1/T<sub>p</sub> 的关系曲线

Fig. 3 The relationship between  $ln(β/T_p^2)$  and  $l/T_p$  of modified resin system with different mass fraction of E – 51 化能为 60. 376 kJ·mol<sup>-1</sup>,  $μ_2$  的活化能为 45. 652 kJ·mol<sup>-1</sup>; E – 51 改性后的活化能相比未改性时略有下降。这是由于 E – 51 含有一定量的羟基,在一定程度上赋予了树脂体系相互反应的活性。由所求得的结果可知活化能较大,所以该体系需要高温固化。

#### 表 2 未改性树脂体系的反应活化能 E<sub>a</sub>

Tab. 2 Activation energy  $(E_a)$  of unmodified resin system

	$\mu_1$	$\mu_2$
$E_{\rm al}/{\rm kJ\cdot mol^{-1}}$	60. 376	45. 652

表 3 改性后树脂体系的活化能 E<sub>a</sub>

Tab. 3 A	ctivation e	energy ( $E_{a}$	) of modi	fied resin	system
$m_{ m E-51}/m_{ m CDR-0122}$	10/100	20/100	30/100	40/100	50/100
$E_{\rm a}/kJ\cdot {\rm mol}^{-1}$	59.809	54.997	60.108	53.484	53.925

#### 2.1.2 反应级数的确定

用 Crane 经验方程可以求出固化反应级数, Crane 方程表示为

$$\frac{\mathrm{d}\ln(\beta)}{\mathrm{d}(1/T_{\mathrm{p}})} = -\left(\frac{E_{\mathrm{a}}}{n\mathrm{R}} + 2T_{\mathrm{p}}\right) \tag{3}$$

式中 $\beta$  为等速升温速率( $\mathbb{C} \cdot \min^{-1}$ ),R 为 气体常数 8.314J/mol,  $T_p$  为峰值温度,n 和  $E_a$  分 別为反应级数和反应活化能。

当 $E_a/nR\gg 2T_p$ 时,可将 $2T_p$ 省略,因而可以得到下式:

$$\frac{\mathrm{d}\,\ln(\beta)}{\mathrm{d}(1/T_{\mathrm{p}})} \approx -\frac{E_{\mathrm{a}}}{n\mathrm{R}} \tag{4}$$

即  $\ln\beta = 1/T_p$  之间存在一定的线性关系,将

5、10、15、20 ℃ /min 升温速率下的值进行线性拟 合如图 4 和图 5。由图可知, lnβ 与 1/ $T_p$  的线性 关系显著,则拟合直线的斜率为 –  $E_a/nR$ ,由所求 得的活化能可求出不同量 E – 51 改性的树脂体 系的固化反应级数 n,结果见表 4 和表 5。由结果 可知反应级数相差都不大,均趋于 1 级反应。



 $(b)\mu$ 

图 4 未改性树脂体系  $\ln(\beta)$ 与  $1/T_p$  的关系曲线 Fig. 4 The relationship between  $\ln(\beta)$ and  $1/T_p$  of unmodified resin system





## 表4 未改性树脂体系的反应级数 n

Tab. 4 Reaction order (n) of unmodified resin system

	$\mu_{\scriptscriptstyle 1}$	$\mu_2$	
n	0.903	0.853	

## 表 5 改性后树脂体系的反应级数 n

```
Tab. 5 Reaction order (n) of modified resin system
```

$m_{ m E-51}/m_{ m CDR-0122}$	10/100	20/100	30/100	40/100	50/100
n	0. 905	0.874	0. 894	0. 868	0. 868

## 2.1.3 固化制度的确定

最佳固化工艺的外推法是对固化体系进行多次不同升温速率的扫描,分别以每个放热峰的起始温度  $T_i$ 、峰值温度  $T_p$  和终止温度  $T_c$  为纵坐标,以升温速率  $\beta$  为横坐标进行线性拟合,固化反应温度(T)与固化升温速率( $\beta$ )呈线性关系,通过  $T - \beta$  外延法得到该直线与 Y 轴的交点,该交点的纵坐标即是外推出的升温速率  $\beta = 0$  时的起始温度、峰值温度和终止温度。运用外推法得到体系的固化制度见表 6。

表6 改性前后树脂体系的固化制度

Tab. 6 Solidify system of unmodified

and modified resin system				
$m_{{ m E}-51}/$	Solidify system			
$m_{ m CDR-0122}$	Solidily System			
0/100	79.27°C +103.80°C +121.66°C			
	+ 143.61℃ + 169.94℃ + 207.94℃			
10/100	126.84°C + 180.65°C + 219.91°C			
20/100	123.24°C + 180.01°C + 220.08°C			
30/100	120°C + 177. 13°C + 221. 36°C			
40/100	115.2°C +169.9°C +212.6°C			
50/100	118.65 °C + 176.82 °C + 220.41 °C			

## 2.2 浇铸体基本性能分析

按照表 6 的固化制度对 CDR - 0122 改性前 后的预聚体进行固化,然后测其浇铸体的拉伸性 能、弯曲性能和固化产物的玻璃化转变温 度<sup>[7-11]</sup>。结果见表 7。其中优选树脂浇铸体的拉 伸应力 - 应变曲线和三点弯曲载荷下的浇铸体载 荷 - 位移曲线见图 6 和图 7。

Tab. 7 Influences of the mass fraction of $E-51$ on the properties of CDR $-0122$ epoxy resin					
$m_{\rm E-51}/m_{\rm CDR-0122}$	Bending strength/MPa	Bending modulus/GPa	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	$T_g$ /°C
0/100	77.23	4.16	36.77	3.39	253.90
10/100	110.98	3.28	38.91	3.21	251.89
20/100	99.12	3.69	52.11	3.14	248.38
30/100	117.68	3.41	56.91	3.11	246.98
40/100	113.27	2.90	46.83	2.98	234.74
50/100	114.83	3.53	46.14	3.02	197.08

30%

表 7 E – 51 含量对 CDR – 0122 环氧树脂基本性能的影响



第3期

60 55

50

45





由表 7、图 6 和图 7 可知,当加入质量分数 30% E - 51 时,树脂体系的拉伸和弯曲性能最 好,弯曲强度和拉伸强度分别提高了 52.38% 和 54.77%,而弯曲模量和拉伸模量均下降。由图 6 可知 CDR - 0122 树脂浇铸体的应力 - 应变曲线 近乎为一直线,其断裂为脆性断裂;而 E - 51 改 性 CDR - 0122 后的树脂浇铸体拉伸应力 - 应变 曲线显示出一定的非线性,是塑性断裂,表明 E -51 改性后的树脂浇铸体韧性有所提高。由图 7 可知 CDR - 0122 树脂浇铸体载荷 - 位移曲线也

近乎为一条直线,表明弯曲性能较差,断裂延伸率 低,为一种高脆性基体,需要适当改性。而添加一 定量 E-51 后的 CDR-0122 树脂体系,浇铸体的 载荷-位移曲线呈现弧度状,弯曲强度、弯曲极限 绕度都明显提高,表明 E-51 改性后的树脂浇铸 体韧性有所提高。加入少量的 E-51 改性时玻 璃化转变温度下降并不明显,但当 E-51 的加入 量超过30%时玻璃化转变温度明显下降。这说 明一定量的 E-51 树脂改性 CDR-0122 后不仅 具有良好的耐热性,且具备较好的力学性能。这 主要是由于 CDR -0122 本身的刚性较强,随着改 性树脂 E-51 的加入,增加了交联点间的分子 量,形成了刚性和柔性链接并存的交联网络结构。 当受到外力作用时,由于 CDR-0122 体系的脆性 得到了改善,抵抗开裂的能力增强,因此体系呈现 较高的力学性能。

## 3 结 论

(1)未改性的树脂体系有两个波峰,分两步进行反应;改性后的树脂体系只有一个波峰,反应一步完成。当加入 30% E - 51 时树脂体系的活化能为 68.108 kJ·mol<sup>-1</sup>,反应级数为0.894。树脂体系的活化能较大,适合高温固化。它的固化制度可定为 120℃ + 177.13℃ + 221.36℃。

(2)当用 30% E - 51 改性时,树脂体系固化 物的力学性能最好,弯曲强度和拉伸强度分别为 117.68 MPa 和 56.91 MPa,相比未改性时分别提高了 52.38% 和 54.77%,但玻璃化转变温度相比 改性前也下降了 4.8℃,为 255.01℃。综合考虑 各方面的性能,确定当加入 E - 51 的质量分数为 30% 时,CDR - 0122 的树脂体系最好,不仅固化 物的力学性能较高,而且耐温性能也较好。

# 参考文献(References)

- Wani M F, Gandhi O P. Development of maintainability index for mechanical system[J]. Reliability Engineering and System Safety, 1999,65: 259 – 270.
- [2] 黎放,杨元,杨建军.装备维修性设计参数综合评估方法[J].工程设计学报.2008,15(1):11-16.
  LI Fang, YANG Yuan, YANG Jianjun. Integrative evaluation on parameters of maintainability design of mechanical equipment[J]. Journal of Engineering Design, 2008, 15(1): 11-16. (in Chinese)
- [3] Slavila C A, Decreuse C, Ferney M. Fuzzy approach for maintainability evaluation in the design process [ J ]. Concurrent Engineering, 2005, 13: 291 – 299.
- [4] Chen L, Cai J G. Using vector projection method to evaluate maintainability of mechanical system in design review [J]. Reliability Engineering and System Safety, 2003, 81: 147 -154.
- [5] 国防科学技术工业委员会. GJB/Z91—1997 维修性设计手册[S].北京:中国标准出版社,1997.
   The committee of National Defense Scientific and Technical Industry. GJB/Z91 1997 maintainability design manual[S].
   Beijing: Standards Press of China, 1997. (in Chinese)
- [6] 甘茂治,吴真真.维修性设计与验证[M].北京:国防工业出版社,1995.

GAN Maozhi, WU Zhenzhen. Maintainability design an evaluation [M]. Beijing: Defense Industry Press, 1995. (in Chinese)

 [7] 赵克勤.集对分析及其初步应用[M].杭州:浙江科学技术 出版社,2000.
 ZHAO Keqin. Set pair analysis and its preliminary

applications[M]. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Press, 2000. (in Chinese)

- [8] 杨俊杰,周建中,方仍存,等. 基于集对分析的不确定多属 性决策方法[J]. 控制与决策. 2008,23(12):1423-1426. YANG Junjie, ZHOU Jianzhong, FANG Rengcun, et al. Uncertain multi-attribute decision making methods based on set pair analysis[J]. Control and Decision, 2008, 23(12):1423 - 1426. (in Chinese)
- [9] Chiou H K., Tzeng G H. Fuzzy multiple-criteria decisionmaking approach for industrial green engineering [J]. Environmental Management. 2002, 30(6): 816-830.
- [10] 刘英平,杨素君,陈晓霞.不确定信息的机械产品设计方案 评价方法[J].机械科学与技术.2008,27(7):946-949.
  LIU Yingping, YANG Sujun, CHEN Xiaoxia. Study of evaluation method for mechanical product design schemes with uncertainty information [J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering. 2008, 27(7): 946 -949. (in Chinese)

#### (上接第43页)

# 参考文献(References)

- [1] Mohammad M, Fangming D, Naiffer R, et al. Increased flexural modulus and strength in SWNT/epoxy composites by a new fabrication method [J]. Polymer, 2006, 47 (1): 293 - 298.
- [2] Varley R J, Hodgkin J H, Hawthorne D G. Toughening of a trifunctional epoxy system: Part VI[J]. Polymer, 2001, 42: 3847-3858.
- [3] 李晓丹, 王维, 郭淑齐, 等. 耐高温树脂的固化动力学分析 及其力学性能[J]. 纤维复合材料, 2009, 24(4): 24-26.
  LI Xiaodan, WANG Wei, GUO Shuqi, et al. The analysis of curing kinetics of heat resistant resin and research of its composites performances[J]. Fiber Composites, 2009,24(4): 24-26. (in Chinese)
- [4] 代晓青,肖加余.等温 DSC 法研究 RFI 用环氧树脂固化动力
   学研究[J].复合材料学报,2008,25(4):18-23.(in Chinese)

DAI Xiaoqing. XIAO Jiayu. Curing kinetics of epoxy resin for RFI process using isothermal DSC [J]. Acta Materiate Compositae Sinica, 2008, 25(4):18-23. (in Chinese)

- [5] Barton J M. The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions [J]. Advances in Polymer Science, 1985, 72: 1 – 11.
- [6] 谢旻, 顾轶卓, 李敏, 等. 碳纤维/双马树脂预浸料固化过

程动态力学性能[J]. 复合材料学报,2010,27(4):52-58. XIE Min, GU Yizhuo, LI Min, et al. Dynamic mechanical analysis of the curing of carbon fiber/bismaleimide resin prepreg [J]. Acta Materiate Compositae Sinica, 2010, 27(4):52-58.(in Chinese)

- [7] Yun N G, Won Y W, Kim S C. Toughening of carbon fiber/ epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum[J]. Polymer, 2004, 45(20):6953-6958.
- [8] Mimura K, Ito H, Fujioka H, Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES modified epoxy resins [J]. Polymer, 2000, 41 (12): 4451 -4459.
- [9] Catalani A, Bonicelli M G. Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine [J]. Thermochimica Acta, 2005, 438 (1): 126 - 129.
- [10] Li P, Yang X P, Yu Y H, et al. Cure kinetics, microheterogeneity, and mechanical properties of the hightemperature cure of vinyl ester resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003,92(2):1124-1133.
- [11] Kamal M R, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure [ J ]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1973, 13:59-64.