第35卷第3期 河北科技大学学报 Vol. 35, No. 3
2014年6月 Journal of Hebei University of Science and Technology June 2014

文章编号:1008-1542(2014)03-0242-08 doi:10.7535/hbkd.2014yx03006

环氧接枝丙烯酸复合树脂的合成工艺及性能研究

刘建勋[1],边 锋[2],唐二军[2],刘少杰[2],袁 淼[2]

(1.河北科技大学人事处,河北石家庄 050018;2.河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

摘 要:采用两步合成法制备得到环氧接枝丙烯酸复合乳液,该工艺克服了2种树脂接枝率低、储存稳定性差以及反应过程中有机溶剂污染等问题。确定了工艺的最佳反应条件,并对酯化产物、接枝共聚产物进行了FT-IR和^{1}H NMR分析。盐雾老化实验发现所合成的复合乳液涂膜的耐腐蚀性能优异,DMA分析显示涂膜具有较高的损耗系数和较宽的阻尼温域,表明涂膜有良好的阻尼性能。

关键词:环氧树脂;丙烯酸酯;接枝复合乳液;防腐;阻尼性

中图分类号:TQ323.5 **文献标志码**:A

Research of synthesis process and properties of epoxy grafted acrylate composite resin

LIU Jianxun[1], BIAN Feng[2], TANG Erjun[2], LIU Shaojie[2], YUAN Miao[2]

(1. Department of Personnel, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China 2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Epoxy grafted acrylate composite latex is prepared by using two-step synthesis method. The process not only solves the problem of organic solvents pollution, but also increases the graft ratio and improves simultaneously the storage stability. The optimum conditions of the reactive process are determined. The chemical structures of esterification product and epoxy acrylic graft copolymer are proved by FT-IR and ^{1}H NMR. The salt spray test indicates that the coating presents a perfect corrosion resistance. The dynamic mechanical analysis (DMA) shows that the films of composite latex have high loss coefficient value and broad temperature range. It is implied that the composite material possesses good damping property.

Key words: epoxy resin; acrylate; graft composite latex; corrosion resistance; damping properties

环氧树脂涂层具有优异的附着力、耐腐蚀性和热稳定性,但其耐紫外线性和户外耐候性较差[1-2]。丙烯酸树脂具有良好的耐候性及保光、保色性,但其涂层易产生热黏冷脆现象,故需对其进行改性才能更好地满足涂层材料的应用[3]。通过环氧改性丙烯酸树脂,将2种树脂有机结合起来,可以把环氧树脂耐化学品性能好、附着力强与丙烯酸树脂优异的耐候性和光泽性等优点结合在一起[4-5],使环氧改性丙烯酸树脂可以广泛

收稿日期:2013-12-19;修回日期:2014-02-28;责任编辑:张士莹
基金项目:河北省自然科学基金(B2013208183);河北省科技支撑计划项目(12215119D)
作者简介:刘建勋(1971-),男,河北新乐人,高级政工师,主要从事工业分析及人力资源管理方面的研究。
通讯作者:唐二军教授。E-mail:ejtang@eyou.com

刘建勋,边 锋,唐二军,等.环氧接枝丙烯酸复合树脂的合成工艺及性能研究[J].河北科技大学学报,2014,35(3):242-249.
LIU Jianxun, BIAN Feng, TANG Erjun, et al. Research of synthesis process and properties of epoxy grafted acrylate composite resin[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(3): 242-249.

应用在各种工程机械、汽车、钢结构等防腐底漆以及食品罐头、储油罐和船舱内壁涂料以及建筑涂料等领域[6-7]。常用的环氧改性丙烯酸树脂的反应通常在有机溶剂中进行，有机溶剂易燃易爆、有毒有害，给生产和施工带来诸多不便[8]。以水为分散介质合成水性环氧丙烯酸树脂克服了上述缺点，降低了 VOC 含量，减少了环境污染。

目前，国内外制备环氧接枝改性丙烯酸复合乳液主要是自由基接枝共聚法，先使部分丙烯酸酯类单体以 α-H 原子作为活性点接枝到环氧树脂骨架中，再进行共聚合得到复合乳液。杨勋兰等以乙二醇丁醚和正丁醇为溶剂溶解环氧树脂，将甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯等单体与环氧树脂进行接枝共聚反应，引入强亲水基团，脱除有机溶剂后，加胺中和成盐制备环氧-丙烯酸树脂水性乳液，但单体的接枝率较低[9]。赵倩等以乙二醇丁醚和丁醇作为混合溶剂，通过接枝共聚法将强亲水性基团—COOH 引入到环氧树脂分子上，使环氧树脂稳定地分散在水中，最终制备的乳胶粒子粒径为 87～100 nm，水分散体稳定性良好[10]。王文芳等用正戊醇溶解环氧树脂，利用杂化乳液聚合技术合成了具有核壳结构的水性环氧-丙烯酸酯杂化乳液[11]。这些方法都或多或少地使用了有机溶剂，有机溶剂不仅会污染环境，而且脱除困难，脱除不净还会影响最终涂膜性能。

针对以上问题，本研究首先采用反应单体（苯乙烯）作为溶剂，通过酯化反应将部分丙烯酸单体的双键引入到环氧树脂上，然后再以双键作为活性点进行乳液自由基共聚合反应，制备环氧接枝改性丙烯酸复合乳液。该工艺的创新点在于：苯乙烯既是第 1 步酯化反应的溶剂，又是聚合反应的共聚单体，不需要溶剂的脱除，没有溶剂污染；此外，引入双键作为反应点的同时也保留了 α-H 原子活性点，大大提高了接枝率[12-13]。由于 2 种树脂相容性的提高，从而提高了涂层材料的综合性能。通过测试复合乳液涂层的性能发现，该涂层材料不仅具有优异的耐腐蚀性、耐水性和附着力，而且还具有显著的阻尼性能，可以作为阻尼材料，在金属涂层材料领域有着巨大的应用潜能。

1　实验过程

1.1　主要原料

环氧树脂（E-51），工业品，上海树脂厂提供；苯乙烯（St）、丙烯酸（AA），化学纯，天津市大茂化学试剂厂提供；丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸羟乙酯（HEA），化学纯，天津永大化学试剂有限公司提供；OP-10，MS-1，化学纯，北京德成工贸有限公司提供；过硫酸钾、碳酸氢钠、四丁基溴化铵、氨水，均为化学纯。

1.2　合成工艺

首先进行环氧树脂与丙烯酸单体的酯化反应。在带有搅拌器、温度计、冷凝管的四口瓶中，加入定量 E-51和苯乙烯及少量自由基阻聚剂，加热升温至 105～110 ℃，滴加溶有四丁基溴化铵的丙烯酸溶液，保温反应 2.5～3.0 h，降温，同时加入其他共聚单体、乳化剂和水，高速搅拌进行预乳化得到混合单体预乳化液，然后加入引发剂过硫酸钾和碳酸氢钠水溶液，进行接枝共聚合反应，在 80～85 ℃反应 5 h，冷却至 40 ℃，制得环氧接枝改性丙烯酸复合乳液。

环氧接枝改性丙烯酸复合乳液化学反应示意图如图 1 所示，其中环氧树脂与丙烯酸单体的酯化反应见图 1 a），接枝共聚反应示意图如图 1 b）所示，其中 R 代表 H，C_4H_9，C_2H_4OH。

1.3　性能测试

按 GB/T 9286—1998 对漆膜进行附着力测试，按 GB/T 1771—1991 对漆膜进行耐盐雾老化测试，按 GB 1733—79 对漆膜进行耐水性测试。

用 FTS-135 傅里叶变换红外光谱仪（美国 BIO-RAD Co 提供）对反应产物进行红外表征；用 Bruker Advances-400 MHz 型核磁共振仪对反应产物进行核磁（^{1}H NMR）表征，$CDCl_3$ 为溶剂，TMS 为内标。

采用 GB 2895—82 所述方法测定酸值，丙烯酸转化率按式（1）计算：

$$P=1-I_{OH}/I_0。\tag{1}$$

式中：P 为转化率；I_{OH}为实测体系酸值；I_0 为初始体系酸值。

动态热机械分析（DMA）：用 Q800 动态热机械分析仪（美国 TA 仪器公司提供）测试表征涂膜阻尼性。首先将乳液涂敷于载玻片上，于室温条件下放置 2 h 后于 170 ℃烘烤 3 h，取下部分涂膜进行测试。在动态热机械分析仪中将样品迅速冷却至－50 ℃，并在此温度下保持 3 min，然后在氮气保护下以 1～2 ℃/min 恒速升温至 120 ℃，在此过程中测试涂膜的损耗模量、储能模量和损耗因子。

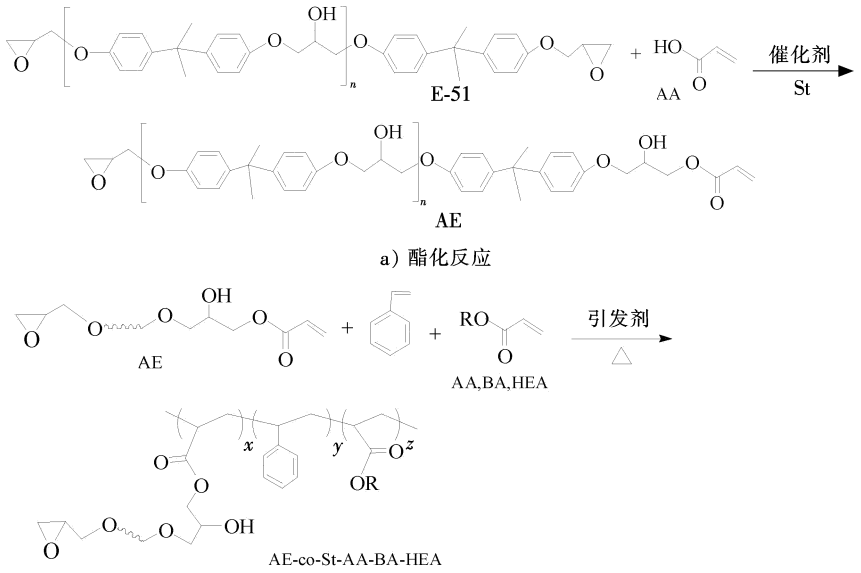


图1 环氧接枝改性丙烯酸复合乳液化学反应示意图

Fig. 1 Scheme of chemical reaction of epoxy grafted acrylic composite emulsion

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂与丙烯酸单体的酯化反应

2.1.1 反应温度对丙烯酸转化率的影响

环氧树脂与丙烯酸单体的酯化反应是放热反应，在反应过程中，温度的控制很重要。温度过低，反应速率慢；温度过高，反应速率快，剧烈放热，易引起双键自聚或环氧的支化反应而使体系凝胶。本研究以丙烯酸的转化率为目标，探索了不同温度下的反应速率，其结果如图2所示。

由图2可知，反应温度对酯化反应的影响较为显著。温度越高，酯化速度越快，然而温度过高，热量难以及时传递出，很容易引起双键热聚合，发生凝胶，且能量消耗加大，副反应程度增加。所以选用最佳反应温度为110 ℃，此时丙烯酸转化率较高。

2.1.2 催化剂对酯化反应的影响

在环氧和丙烯酸的酯化反应过程中，催化剂用量对丙烯酸的转化率影响非常明显。在其他条件不变的情况下加入催化剂四丁基溴化铵，催化剂用量对反应的影响如图3所示。

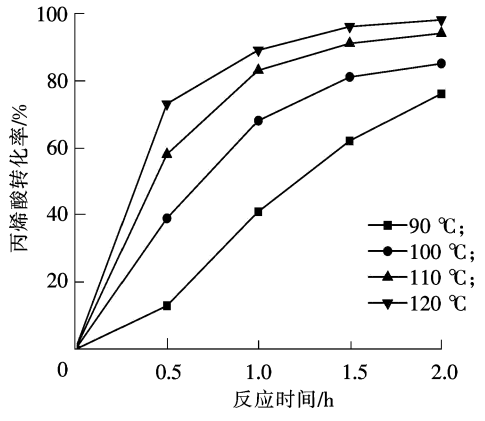


图2 反应温度对酯化反应的影响

Fig. 2 Effect of temperature on esterification reaction

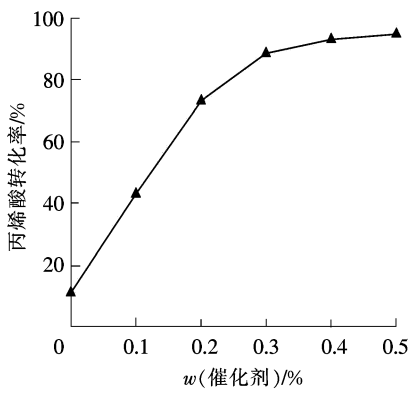


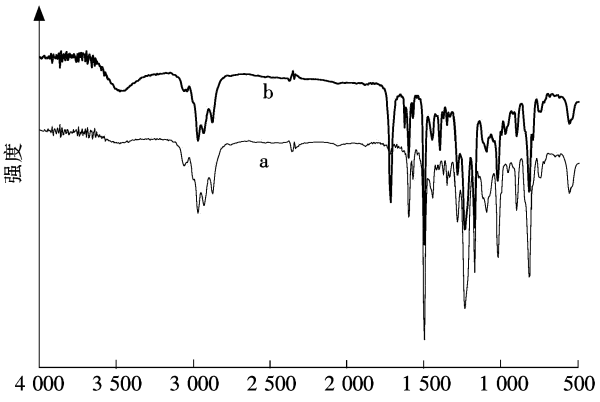
图3 催化剂对酯化反应的影响

Fig. 3 Effect of catalyst concentration on esterification reaction

由图 3 可以看出，催化剂加入量越多，反应速度越快。实验发现，在催化剂用量大于 0.3%（质量分数，下同）时，转化率较高且增长趋于平缓，所以确定该酯化反应的催化剂用量为体系总量的 0.3%，此时转化率较高，体系稳定。

2.1.3　环氧-丙烯酸酯化产物的红外及核磁分析

在合成过程中，对环氧树脂以及用丙烯酸改性环氧树脂进行了红外光谱分析，其结果如图 4 所示。曲线 a 为环氧树脂的 FT-IR，其中：3 495 cm^{-1} 为—OH 的吸收振动峰；2 966 cm^{-1} 为—CH_3，—CH_2 的 C—H 吸收振动峰；1 606 cm^{-1} 和 1 511 cm^{-1} 为苯环的特征吸收峰；916 cm^{-1} 为环氧基吸收峰。曲线 b 为环氧丙烯酸酯的 FT-IR，与曲线 a 相比可知，曲线 b 的 916 cm^{-1} 处环氧吸收峰明显减弱，在 1 728 cm^{-1} 和 1 647 cm^{-1} 处分别出现了环氧丙烯酸酯的酯基和双键的特征吸收峰，并且羟基吸收峰明显增强，表明体系中环氧基团开环发生酯化反应生成了环氧丙烯酸酯。



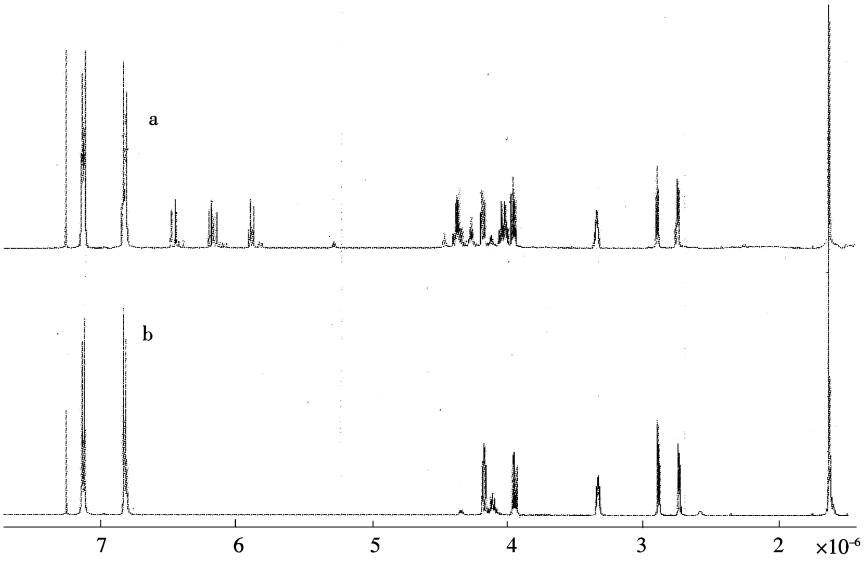
a—环氧树脂；b—环氧丙烯酸酯

图 4　环氧丙烯酸酯的红外分析图

Fig. 4　FT-IR spectrum of epoxy acrylate

实验中还对环氧树脂以及用丙烯酸改性环氧树脂进行了核磁（^{1}H NMR）分析，其结果如图 5 所示。

图 5 曲线 a 表示环氧丙烯酸酯的氢谱，图 5 曲线 b 表示环氧树脂的氢谱。图中 $6.797\times10^{-6}\sim6.799\times10^{-6}$ 和 $7.113\times10^{-6}\sim7.115\times10^{-6}$ 处的峰值对应于环氧树脂中苯环上氢的化学位移，$1.628\times10^{-6}\sim1.630\times10^{-6}$ 处的峰值表示环氧树脂中羟基氢的化学位移。图 5 曲线 a 中 $5.864\times10^{-6}\sim5.888\times10^{-6}$ 和 $6.424\times10^{-6}\sim6.448\times10^{-6}$ 处的峰值表示引入的丙烯酸烯基上C$\underline{H}_2$＝CH的氢化学位移，$6.135\times10^{-6}\sim6.191\times10^{-6}$ 处的峰值表示烯基 CH_2＝C$\underline{H}$的氢化学位移，这进一步表明了环氧树脂和丙烯酸发生了酯化反应，生成了环氧丙烯酸酯。



a—环氧丙烯酸酯；b—环氧树脂

图 5　环氧丙烯酸酯的核磁分析图

Fig. 5　^{1}H NMR spectrum of epoxy and epoxy acrylate resin

2.2　环氧接枝丙烯酸复合乳液共聚反应

2.2.1　乳化剂用量对复合乳液性能的影响

研究中选用非离子型乳化剂 OP-10 和阴离子乳化剂 MS-1，以 1∶1.4（体积比）进行复配，在保证良好乳化效果的情况下，乳化剂的用量越少越好，乳化剂用量过多会使发泡作用明显，因此要在保证体系稳定的前

提下对乳化剂用量进行优化。乳化剂用量对涂膜耐水性的影响见表1。

表1 乳化剂用量对涂膜耐水性的影响

Tab.1 Effect of emulsifier concentration on the water resistance of composite film

w(乳化剂)/%	粒径/nm	吸水率/%	乳液现象
8.0	80.8	8.2	乳白略带蓝光
7.0	84.2	6.4	乳白细腻略带蓝光
6.0	92.6	4.1	乳白细腻略带蓝光
5.0	114.7	2.7	乳白细腻略带蓝光
4.0	133.8	2.3	乳白较粗糙

由表1可知，随着乳化剂用量增加，所得乳胶粒的粒径变小，在乳胶粒子间静电斥力和水化层的空间位阻的双重作用下可使聚合物乳液更稳定[14]，但乳液成膜后的吸水率会增大。当乳化剂用量降至4.0%(质量分数)时，乳液较粗糙，出现少量凝胶。综合考虑确定乳化剂用量为单体总量的5.0%(质量分数)，此时涂膜的吸水率也较低。

2.2.2 引发剂用量对乳液转化率的影响

水性丙烯酸酯乳液聚合常用的引发剂为过硫酸盐，引发剂用量过多，自由基形成太快，单体转化率高，聚合反应不平稳，容易发生爆聚；用量太少，反应速率减慢，不易引起聚合，生成的分子质量大，游离单体含量大，乳液转化率低[15-16]。在其他条件不改变的情况下，考察了引发剂用量对乳液的影响，结果如表2所示。

表2 引发剂用量对乳液转化率的影响

Tab.2 Influence of initiator content on latex conversion

w(引发剂)/%	乳液转化率/%	凝聚率/%	乳液外观
2.1	97.5	2.5	乳白细腻泛蓝光
1.6	94.4	1.9	乳白细腻泛蓝光
1.1	93.7	2.1	乳白细腻略带蓝光
0.6	83.6	3.3	乳白较粗糙

由表2可知，乳液转化率随着引发剂用量的增加而提高，当用量为单体总量的1.1%(质量分数)时，聚合反应过程平稳易控，制备的乳液凝聚率较低，可达到产品要求。引发剂比例明显比普通乳液聚合用量大，这可能有前期使用少量自由基阻聚剂而消耗的原因。

2.2.3 丙烯酸用量对涂膜耐腐蚀性能的影响

采用盐雾试验机对涂膜进行盐雾老化实验，探索了不同丙烯酸用量下的涂层耐腐蚀性，其结果如表3所示。

表3 丙烯酸用量对涂膜耐腐蚀性能的影响

Tab.3 Effect of acrylic concentration on film corrosion resistance

序号	w(丙烯酸)/%	接枝率/%	起泡等级	生锈等级
1	0	7.6	4(S3)	4(S3)
2	1.5	30.5	4(S3)	3(S3)
3	2.5	45.3	3(S3)	1(S1)
4	3.5	57.7	0(S0)	0(S1)
5	4.5	68.9	0(S1)	0(S0)
6	5.5	76.9	1(S1)	1(S2)
7	6.5	83.8	2(S2)	2(S3)
8	7.5	86.2	3(S3)	2(S3)
9	8.5	87.9	4(S3)	4(S3)

注：起泡、失色、生锈等级评定见GB/T 1766—2008“色漆和清漆及涂层老化的等级评定”；起泡、生锈等级中的数字表示数量等级，0最好，5最差；起泡等级中括号里的内容表示大小等级，S0最好，S5最差。

由表 3 可以看出，单体的接枝率随丙烯酸用量的增加而提高，因为引入到环氧树脂骨架中的丙烯酸双键含量不断增加，以双键作为反应点的同时也保留了 α-H 原子活性点，大大提高了共聚反应的接枝率。

由表 3 还可以看出，丙烯酸用量的增加使涂膜的耐腐蚀性逐步提高，但用量过大涂膜耐腐蚀性反而下降。这是由于参与酯化反应的丙烯酸已经饱和，过量的丙烯酸会参与到接枝聚合反应中去，如果剩余量过多，接枝的丙烯酸和体系中未反应的丙烯酸因含有较多的亲水基团（羧基），反而不利于涂膜的耐水性和防腐性，而且乳液的储存稳定性也受影响。因此，丙烯酸用量为单体总量的 3.5%～4.5%，此时涂膜的耐腐蚀性较好。

2.2.4　聚合产物的红外表征

将合成的复合乳液冷冻干燥，萃取抽提，除去未接枝的环氧及丙烯酸酯共聚物，对处理后产物进行红外光谱测定，其结果如图 6 所示。

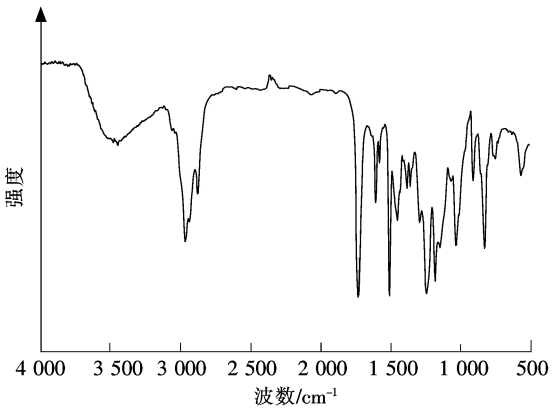


图 6　环氧丙烯酸酯接枝共聚物红外谱图

Fig. 6　FT-IR spectrum of epoxy acrylate graft copolyme

由图 6 可以发现，3 490 cm^{-1}附近的峰为环氧树脂的羟基吸收峰，2 900 cm^{-1}附近为甲基和亚甲基的吸收峰，915 cm^{-1}处为端环氧基的吸收峰。图 6 中 1 730 cm^{-1}处出现了吸收峰，这是酯键的特征峰，说明丙烯酸酯类接枝到环氧树脂上；同时 915，830 cm^{-1}处的峰依然存在，证明了环氧树脂主要结构的存在，这说明提纯的物质即为环氧丙烯酸酯接枝共聚物。

2.3　复合涂层的阻尼性能

将所制备的环氧接枝改性丙烯酸复合乳液烘烤成膜，然后对其进行动态热机械分析（DMA），得到动态力学性能曲线，结果如图 7 所示。

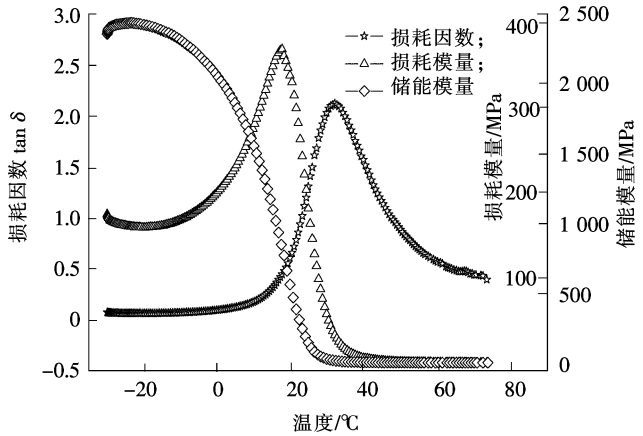


图 7　丙烯酸用量为 4.5%的动态力学性能曲线

Fig. 7　DMA curve of composite latex with addition of 4.5% AA

一般高性能的阻尼材料要求在较宽的温度范围内(40～50 ℃)，tan δ≥ 0.3 说明其有阻尼性能。由图 7 可以发现，当温度升高，向玻璃化转变区过渡时，损耗因数最高可达 2.19，且阻尼温域较宽，表明涂膜在很宽的温度范围内具有良好的阻尼性能。

据此，对不同丙烯酸用量下涂膜的损耗因数、阻尼温域进行探索，结果如表 4 所示。

表 4 涂膜的阻尼性能测试

Tab. 4 Damping properties test of films

序号	w(丙烯酸)/%	接枝率%	损耗因数 tan δ	阻尼温域(tan δ≥0.3)/℃
1	0	7.6	1.14	43.7
2	1.5	30.5	1.35	44.1
3	2.5	45.3	1.56	45.9
4	3.5	57.7	1.87	46.9
5	4.5	68.9	2.19	47.1
6	5.5	76.9	2.12	58.8
7	6.5	83.8	1.84	60.5
8	7.5	86.2	1.76	62.7
9	8.5	87.9	1.73	62.8

由表 4 可知，树脂的接枝率随着丙烯酸用量的增加而提高，损耗因数 tan δ 也随之先增大。当丙烯酸用量为 0 时，tan δ 的值仅为 1.14；丙烯酸用量为 4.5% 时，tan δ 的值达到最大，为 2.19，这个值明显高于一般阻尼材料的最大阻尼因子(tan δ 值为 1.5)[17-18]，符合条件的阻尼温域(tan δ≥0.3)为 47.1 ℃，阻尼性能较好。这是由于接枝率的提高可以增加成膜时的交联密度，适当的交联密度可以增加高分子链段间的摩擦力，提高阻尼性能，但交联密度过大，限制了链段的运动能力，反而导致了材料的阻尼性能下降。这样所合成的复合乳液可以制备金属阻尼涂层材料，起到减震和隔音的效果，在功能性金属涂层材料领域具有显著的应用前景。

3 结 语

通过酯化反应将丙烯酸单体双键引入到环氧树脂骨架中，然后以双键作为活性点，与其他单体进行自由基共聚合反应，制备环氧接枝改性丙烯酸复合乳液。该工艺中共聚单体作为第 1 步环氧树脂与丙烯酸酯化反应的分散介质，没有溶剂污染。以双键作为反应点的同时也保留了 α-H 原子活性点，大大提高了单体接枝率，FT-IR 和 ^{1}H NMR 分析表明，合成得到了目标产物。

盐雾老化实验发现，丙烯酸用量为单体总量的 4.5%，涂膜的老化等级评定最好。动态热机械分析(DMA)表明，该丙烯酸用量下的 tan δ 的值为 2.19，说明该涂层材料不仅具有优异耐腐蚀性、耐水性，而且还具有显著的阻尼性能，可以用作金属阻尼涂层材料。

参考文献/References：

[1] 金雪玲. 水性环氧丙烯酸乳液的合成研究[J]. 现代涂料与涂装，2009，12(9)：11-13.
JIN Xueling. Study on synthesis of waterborne epoxy-acrylate emulsion[J]. Modern Paint & Finishing，2009，12(9)：11-13.

[2] 周 凤，郑水蓉，汪前莉，等. 环氧树脂改性丙烯酸酯乳液胶黏剂的制备及性能表征[J]. 中国胶黏剂，2013，22(10)：35-38.
ZHOU Feng，ZHENG Shuirong，WANG Qianli，et al. Preparation and characterization of acrylate emulsion adhesive modified by epoxy resin[J]. China Adhesives，2013，22(10)：35-38.

[3] GALLIANO F，LANDOLT D. Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel[J]. Progress in Organic Coatings，2002，44(3)：217-225.

[4] 胡世伟，邹 林，刘小峯. 水性环氧-丙烯酸酯复合涂料技术进展[J]. 热固性树脂，2011，26(1)：58-61.
HU Shiwei，ZOU Lin，LIU Xiaofeng. Technical progress in waterborne epoxy acrylate composite coatings[J]. Chinese Thermosetting Resin，2011，26(1)：58-61.

[5] RAMIS S，VENGADAESVARAN B，RAMESH K，et al. Study on the adhesion and corrosion performance of an acrylic-epoxy hybrid coat-

ing[J]. Journal of Adhesion，2012，88：282-293.

[6] 谢顶杉，刘　旭，钟本和. 环氧丙烯酸酯复合乳液的合成与研究[J]. 中国涂料，2008，23(8)：23-27.
XIE Dingshan，LIU Xu，ZHONG Benhe. Synthesis and investigation of epoxy acrylate composite latex [J]. China Coatings，2008，23(8)：23-27.

[7] AGGARWAL L K，THAPLIYAL P C，KARADE S R. Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints [J]. Progress in Organic Coatings，2007，59：76-80.

[8] PEDRAZA E P，SOUCEK M D. Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core-shell latexes[J]. Polymer，2005，46(24)：11174-11185.

[9] 杨勋兰，孙培勤，刘大壮. 环氧-丙烯酸树脂乳液的研究[J]. 涂料涂装与电镀，2005，3(2)：19-22.
YANG Xunlan，SUN Peiqin，LIU Dazhuang. Research on epoxy-acrylate emulsion[J]. Chinese Coatings Painting & Electroplating，2005，3(2)：19-22.

[10] 赵　倩，谢　瑾，管　蓉. 甲基丙烯酸接枝环氧树脂的制备与性能测试[J]. 中国涂料，2009，24(3)：41-44.
ZHAO Qian，XIE Jin，GUAN Rong. Preparation and performance test of methacrylic acid grafted epoxy resin [J]. China Coatings，2009，24(3)：41-44.

[11] 王文芳，李少香，王扬利，等. 木器漆用低 VOC 水性环氧-丙烯酸酯杂化乳液的合成与研究[J]. 涂料工业，2007，37(11)：30-33.
WANG Wenfang，LI Shaoxiang，WANG Yangli，et al. Preparation of low VOC waterborne epoxy-acrylate hybrid emulsion for wood coatings[J]. Chinese Paint & Coatings Industry，2007，37(11)：30-33.

[12] 唐二军，陈占虎，王　姗，等. 一种水性环氧丙烯酸酯接枝复合乳液及其制备方法[P]. 中国专利：102432773A，2011-08-29.
TANG Erjun，CHEN Zhanhu，WANG Shan，et al. A Kind of Waterborne Epoxy Acrylate Graft Composite Emulsion and Its Preparation Method[P]. CN：102432773A，2011-08-29.

[13] TAKAHASHI S，HAYASHIDA M，OGATA T，et al. Study on cross-linking reaction between acrylic resin and epoxy derivative in over coating layer materials for TFT panel[J]. Polymers for Advanced Technologies，2008，19：846-851.

[14] 史永利，郑　婷，许苗云，等. 两亲性丙烯酸酯聚合物的制备与结构表征[J]. 河北科技大学学报，2010，31(3)：260-264.
SHI Yongli，ZHENG Ting，XU Miaoyun，et al. Characterization and preparation of amphiphilic acrylic polymers[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology，2010，31(3)：260-264.

[15] 吕栓起，顾秀波，张明路，等. 酸性离子液体[Emim]HSO_4 催化合成丁二酸二乙酯[J]. 河北工业科技，2013，30(3)：138-142.
LYU Shuanqi，GU Xiubo，ZHANG Minglu，et al. Synthesis of diethyl succinate with ionic liquids [Emim]HSO_4 as catalyst[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology，2013，30(3)：138-142.

[16] 张立锁，安　静，罗青枝，等. P(AA-co-HEA)/Ag 复合溶胶的制备及抗菌活性研究[J]. 河北科技大学学报，2012，33(2)：107-112.
ZHANG Lisuo，AN Jing，LUO Qingzhi，et al. Preparation of P(AA-co-HEA)/Ag nanocomposite sol and its antibacterial activity[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology，2012，33(2)：107-112.

[17] HU R，DIMONIE V L，ELA-ASSER M S. Multicomponent LIPN materials：Damping and mechanical behavior[J]. Polymer Science Part B：Polymer Physics，1997，35(10)：1501-1514.

[18] 黄志雄，石敏先，杨国瑞. 环氧树脂基阻尼复合材料研究进展[J]. 粘接，2007，28(1)：47-50.
HUANG Zhixiong，SHI Minxian，YANG Guorui. Research progress of epoxy resin based damping composite materials[J]. Adhesion in China，2007，28(1)：47-50.