

氨基键扩链改性的 669 稀释剂对环氧树脂力学性能影响研究

李 瑜¹, 邓金飞², 喻世轶¹, 孙昭宜¹, 饶秋华¹, 梅志远^{1*}

(1. 海军工程大学, 武汉 430033; 2. 武汉海威船舶与海洋工程科技有限公司, 武汉 430033)

摘要:制备了氨基键扩链改性的 669 稀释剂 UE6M, 考察了加入不同用量的 UE6M 对环氧树脂进行稀释后环氧树脂混合体系的粘度变化。使用氰乙基化三乙烯四胺作为固化剂对环氧树脂混合体系进行固化, 研究了 UE6M 的用量对环氧树脂混合体系固化物性能的影响。研究表明, UE6M 对 E51 环氧树脂具有较好的稀释效果, 且混合体系固化产物的韧性较纯环氧树脂固化物明显增强; UE6M 用量为 30% 和 40% 的混合体系粘度仅为纯 E51 环氧树脂粘度的 6.35% 和 1.43%, 但其固化物的拉伸强度均在 60MPa 以上, 分别为纯 E51 环氧树脂固化物的 87.9% 和 80.9%。断裂伸长率均为纯环氧树脂固化物的 8 倍以上, 弯曲应变为纯环氧树脂固化物 2 倍以上, 弯曲强度及弯曲模量等未出现大幅下降, UE6M 稀释剂加入环氧树脂后固化产物的韧性得到明显增强。

关键词: 669 稀释剂; 氨基键; 环氧树脂; 改性

引言

乙二醇二缩水甘油醚分子中有两个高活性的环氧端基, 可以与化合物中的羟基、羧基、氨基等基团发生反应, 且其成品具有低挥发性和低黏度等特点, 被广泛应用于多个领域^[1]; 用作环氧树脂稀释剂以提高树脂的耐电弧性^[2,3]、用作粘接剂改性改善其粘接强度^[4]、用作天然纤维织物整理^[5]、在生物传感器中用作膜改性剂以提高其抗污能力和检测灵敏度^[6~9]。

市场上常见的 669 的环氧树脂稀释剂主要成分为乙二醇二缩水甘油醚, 其环氧值为 0.6~0.7, 如按照乙二醇二缩水甘油醚的结构来计算其环氧值, 则应为 1.14, 二者相差较大, 究其原因则可能是由于乙二醇二缩水甘油醚企业在其生产过程中采用了主流的酸催化两步法^[1,10,11], 因第一步反应中的连续加成副反应难以控制, 导致第二步水解时, 除生成的乙二醇二缩水甘油醚外, 还有大量其它主链上含有多羟基的端环氧基产物, 以及未能按照化学计量反应的乙二醇以及乙二醇一缩水甘油醚等, 使得产物的环氧值低于理论值。纯环氧树脂经 669 环氧树脂稀释剂稀释后, 虽然粘度降低了, 但混合体系的环氧值较纯环氧树脂提高了, 与环氧树脂固化剂反应后得到的产物内应力大、比较脆, 针对此问题, 本文采用 MDI(4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯) 对市售 669 环氧树脂稀释剂进行扩链改性, 反应原理如图 1 所示, 669 中的羟基与 MDI 发生反应, 生成氨基甲酸酯, 通过此反应, 将 669 中具有羟基的端环氧基产物进行偶联, 得到氨基键扩链改性的 669 环氧树脂稀释剂(UE6M)。改性得到的 669 环氧树脂稀释剂 UE6M 中具有聚氨酯结构, 用其对环氧树脂进行稀释时, 可将聚氨酯结构引入到环氧树脂中, 以提高环氧树脂固化产物的韧性。

本研究将不同比例的环氧树脂稀释剂 UE6M 与 E51 环氧树脂混合并测定了其粘度变化; 使用实验室自制的氰乙基化三乙烯四胺环氧树脂固化剂(N-TETA)和 DMP30 对稀释后的环氧树脂混合物进行固化, 用傅里叶红外光谱对各阶段产物进行分析和表征, 使用动态热机械分析仪、拉力机、硬度计等考察了原料配比、固化剂用量等对环氧树脂混合体系固化产物的力学性能以及微观结构对力学性能的影响, 并对环氧树脂的增韧机理进行了浅析。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.11.004

收稿: 2018-12-10; 修回: 2019-08-13;

基金项目: * * 科研计划项目(* * 装计(2016) 757 号文), 海军工程大学基础研究基金项目(HGDJCB17ZK003);

作者简介: 李瑜(1982-), 男, 副教授, 主要从事高分子材料改性及加工的教学与科研工作;

* 通讯联系人: 梅志远, 教授, E-mail: 55491983@qq.com.

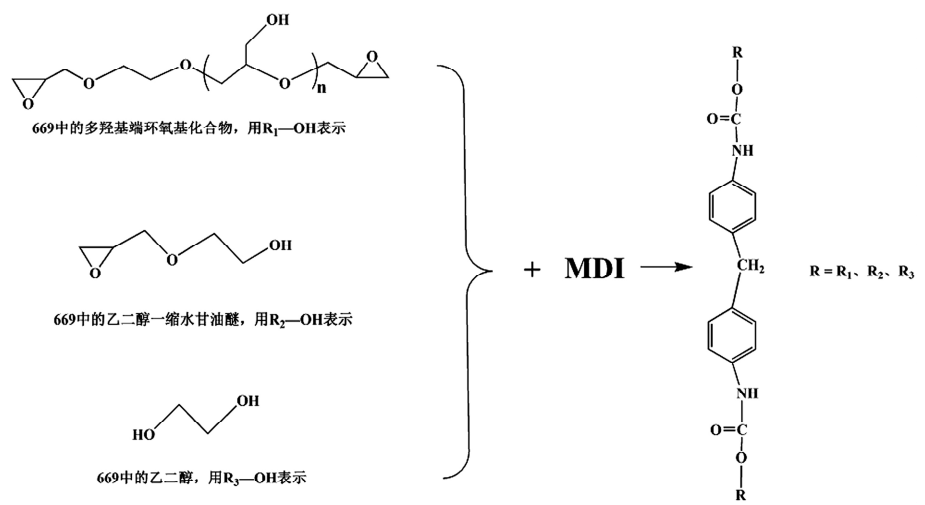


图 1 氨基键扩链改性 669 原理

Figure 1 Principle for the modification of 669 by urethane coupling

1 实验部分

1.1 实验用到的主要试剂

实验用到的主要试剂如下:669(无锡市长干化工有限公司),CYD-128 环氧树脂(岳阳石油化工总厂岳华有机化工厂,双酚 A 型 E-51 环氧树脂),2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP30,武汉宏大化学试剂厂),氰乙基化三乙烯四胺(N-TETA)为实验室自制。

1.2 聚氨酯改性 669 稀释剂、环氧树脂样品制备

- 1.2.1 聚氨酯改性 669 稀释剂制备 采用乙酸酐-硫酸法测得 669 的羟值范围为 0.06~0.10,将已除水的 669 置于三口烧瓶中,将重蒸过的 MDI 置于恒压分液漏斗中,按照 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})=1:1$ 的比例,将其缓慢滴加到盛有 669 的三口烧瓶中,三口瓶中搅拌器的搅拌速率为 200rpm,通 N_2 保护,调节反应温度,使反应体系温度从室温缓缓升温至 120°C ,保温 4h,得到反应产物。
- 1.2.2 环氧树脂样品制备 不同组分编号的环氧树脂固化产物用料配比如表 1 所示。实验配制了 6 个组分的混合体系,对应标号见表 1。将 MDI 改性 669(UE6M)、CYD-128 环氧树脂(E51)、氰乙基化三乙烯四胺(N-TETA)、促进剂 DMP30 等在容器中用玻璃棒充分搅拌,直至体系混合均匀,在室温下将混合物在真空条件下搅拌 1h,以除去体系中的气泡,处理完毕后,浇注于聚四氟乙烯模具中,放入烘箱升温至 30°C ,保温 20h 后升温至 60°C ,保温 8h,体系充分固化,脱模得到环氧树脂的固化产物。

表 1 不同配比的 UE6M/E51/N-TETA/DMP30 用量及对应的组分编号

Table 1 Dosage of different proportion of UE6M/E51/N-TETA/DMP30 and corresponding component number				
组分编号	UE6M 用量/g	E51 用量/g	N-TETA 用量/g	DMP30 用量/g
UE6M-0	0.0	100.0	25.0	0.5
UE6M-1	30.0	70.0	25.0	0.5
UE6M-2	40.0	60.0	25.0	0.5
UE6M-3	50.0	50.0	25.0	0.5
UE6M-4	60.0	40.0	25.0	0.5
UE6M-5	70.0	30.0	25.0	0.5
UE6M-6	80.0	20.0	25.0	0.5
UE6M-7	100.0	0.0	25.0	0.5

1.3 样品性能测试及表征

- 1.3.1 MDI 改性 669 与环氧树脂混合体系粘度测试 按照 GB/T 22314-2008《塑料、环氧树脂粘度的测定》中规定的实验方法,将 MDI 改性 669 与环氧树脂按照配比混合均匀后,使用 NDJ-8S 型数字式粘度计(上海佑科仪器仪表有限公司)对混合体系的粘度进行测试,测试温度为 25.0℃。
- 1.3.2 红外测试 使用傅里叶红外光谱仪(TENSOR II,布鲁克(北京)科技有限公司)对 669 及 MDI 改性 669 进行测定,测试分辨率为 4cm^{-1} ,扫描次数为 16 次,测试范围为 $400\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。
- 1.3.3 动态力学分析 使用动态热机械分析仪(DMA1,梅特勒—托利多)测量固化样品的动态力学温度谱。测定模式选定为拉伸模式,测试频率 1Hz,升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度扫描范围 $-30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。
- 1.3.4 拉伸强度及断裂伸长率测试 按 GB/T 528-2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定方法》标准要求,在聚四氟模具中浇注哑铃形拉伸试样,依照 GB/T 528-2009 中规定的测试方法,使用万能拉力试验机(CMT4204,美特斯工业系统(中国)有限公司)测试其拉伸强度、断裂伸长率,设定夹持器的移动速度为 $5\text{cm}/\text{min}$ 。
- 1.3.5 弯曲性能测试 按 GB/T 9341—2008《塑料弯曲性能的测定》标准要求,在聚四氟模具中浇注长条型试样,依照 GB/T 9341—2008 规定的测试方法,使用万能拉力试验机(CMT4204,美特斯工业系统(中国)有限公司)进行测试,在仪器配套软件提供的测试报告中读取试样的弯曲强度、弯曲应变以及弯曲模量等参数,设定夹持器的移动速度为 $5\text{cm}/\text{min}$ 。
- 1.3.6 硬度测试 依照 GB/T 531.1-2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》中规定的测定方法,使用邵氏 D 硬度计(KHL810A,武汉库尔特科技有限公司)对样品进行测量。

2 结果与讨论

2.1 混合体系粘度测试结果

不同质量组成的 UE6M 与 E51 环氧树脂混合后,在 25.0℃ 下测定混合体系的粘度变化曲线如图 2 所示。测定室温下纯 E51 环氧树脂的粘度为 $12000\text{mPa}\cdot\text{s}$,UE6M 的粘度为 $110\text{mPa}\cdot\text{s}$,后者的粘度约为前者的 1%。加入 UE6M 稀释剂后,环氧树脂混合体系粘度下降非常明显,如图 1 所示,当混合体系中 UE6M 与 E51 环氧树脂的质量比为 3 : 7 时,体系粘度仅为 $762\text{mPa}\cdot\text{s}$,仅为 E51 环氧树脂粘度的 6.35%,随着混合体系中 UE6M 的用量不断增加,环氧树脂混合体系粘度不断下降,当 UE6M 与 E51 环氧树脂的质量比为 4 : 6 时,环氧树脂混合体系的粘度已经下降到仅为 $172\text{mPa}\cdot\text{s}$,接近纯 UE6M 的粘度,由此可见,研制的 UE6M 环氧树脂稀释剂对环氧树脂具有非常优良的稀释效果。

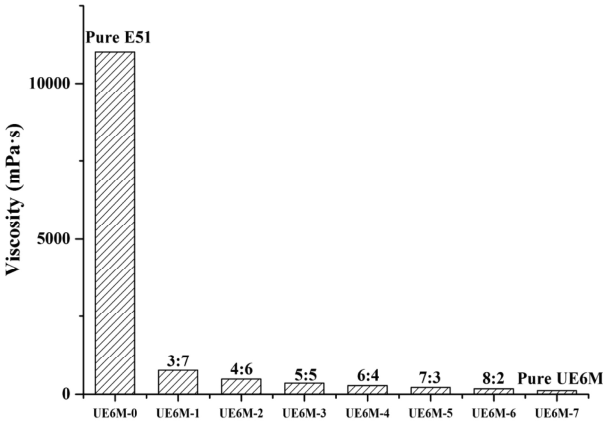


图 2 混合体系的粘度随 UE6M 含量的变化(25.0℃)
Figure 2 The viscosity of mixtures with different UE6M content(25.0℃)

2.2 红外测试结果分析

图 3 中所示黑色线 1 为 669 的红外谱图, 3500cm^{-1} 为体系中 —OH 的吸收峰; 1100cm^{-1} 处宽且强的吸收峰为 669 中具有 C—O—C 醚类结构的反对称伸缩振动红外吸收峰; 910cm^{-1} 处吸收峰对应为环氧基的特征吸收峰。红色线 2 为 UE6M 的红外图谱, 对照黑色线 1 可以发现, 其在 2270cm^{-1} 无 —NCO 特征峰, 且 3300cm^{-1} 和 1730cm^{-1} 处出现吸收峰, 表明加入到 669 中的 MDI 已与 669 中的 —OH 充分反应, 生成了具有氨基甲酸酯的特征结构的 UE6M; 此外, 线 2 与线 1 相比, 在 3500cm^{-1} 处的 —OH 吸收峰强度大幅下降, 验证了 669 中的 —OH 与 MDI 的反应, 使得体系中 —OH 的降低。蓝色线 3 为 N-TETA 的红外图谱, N-TETA 结构中大量存在的脂肪族仲胺 —NH 及相互间缔合形成的氢键在 $3300\text{cm}^{-1} \sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区域呈现一个强且宽的伸缩振动吸收峰; 在 2240cm^{-1} 处出现 —CN 的特征吸收峰。粉红色线 4 为采用 N-TETA 固化的 UE6M 稀释的 E51 环氧树脂, 从图中可以看出, 在 3500cm^{-1} 处出现宽且强的吸收峰, 此吸收峰对应为固化产物中 —OH 和 —NH 伸缩振动吸收峰, 二者在此区域叠加; 在 2240cm^{-1} 处出现 —CN 的特征吸收峰, 对应为使用 N-TETA 作为 UE6M 稀释 E51 环氧树脂固化剂产生; 在 1730cm^{-1} 处出现与线 2 相同的羰基吸收峰, 表明在固化产物中具有氨基甲酸酯结构; 绿色方框选定线 4 和线 2 中的特征吸收峰 1600cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 、 1500cm^{-1} 和 1450cm^{-1} 为苯环的特征吸收峰带, 表明稀释剂 UE6M 与固化产物中均含有苯环。

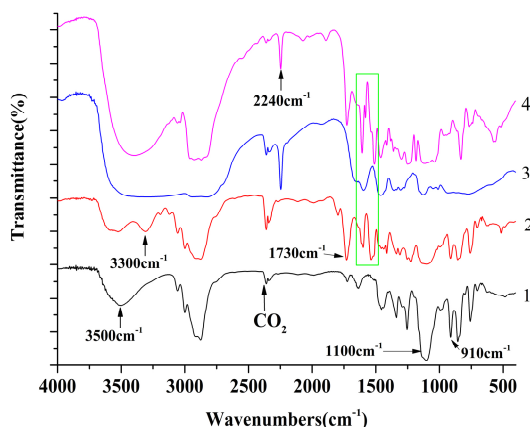


图 3 669、UE6M、N-TETA 及环氧树脂固化产物红外测试结果

1 为 669, 2 为 UE6M, 3 为 N-TETA, 4 为组分编号 UE6M-4 的环氧树脂固化产物。

Figure 3 Fourier transformation infrared spectroscopy of 669, UE6M, N-TETA and cured epoxy resins

Line 1 represents 669, line 2 represents MDI modified 669, line 3 represents N-TETA and line 4 represents cured epoxy resin.

2.3 动态力学分析

不同组成 UE6M 改性环氧树脂的损耗因子 $\text{tg}\delta$ 随温度的变化如图 4 所示, 组成编号为 UE6M-1、UE6M-2、UE6M-3、UE6M-4、UE6M-5、UE6M-6 等六种固化产物中, 随着 UE6M 的用量依次增加, 环氧树脂混合体系固化物的玻璃化转变温度逐渐降低, 分析其原因, 可能由于 UE6M 中仍然含有大量的柔性的由醚键链接的脂肪族碳链, 其固化物的玻璃化转变温度较 E51 固化物的玻璃化转变温度低, 故环氧树脂混合体系中 UE6M 成分越多, 固化产物的玻璃化转变温度越低。在固化体系组成编号为 UE6M-1、UE6M-2、UE6M-3、UE6M-4、UE6M-5 的五种固化产物损耗因子图中只出现单吸收峰, 说明由于 UE6M 与 E51 结构相似, N-TETA 固化产生的 UE6M 橡胶相与 E51 环氧树脂基体二者相容性较好。但当固化体系中 UE6M 的成分继续增多时, 当混合体系中 UE6M 的质量分数达到 80% 时, 体系结构发生反转, 混合体系中固化的 UE6M 作为固化产物中的基体, E51 环氧树脂固化物为固化产物中的分散相, 二者相容部分形成一相, 对应动态力学图谱上在 60°C 的吸收峰; 此体系动态力学图谱上 120°C 左右出现另外一个

损耗因子峰,对应为第二相 E51 环氧树脂固化产物的吸收峰。

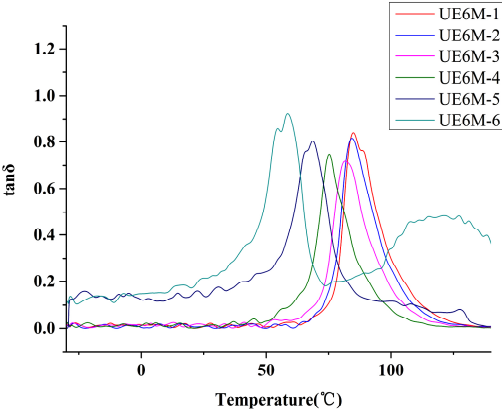


图 4 不同组成的环氧树脂固化物损耗因子随温度的变化图
Figure 4 The loss factor (tgδ) of different cured epoxy resins

2.4 力学性能分析

2.4.1 UE6M 含量对固化产物拉伸性能的影响 对组成编号为 UE6M-0、UE6M-1、UE6M-2、UE6M-3、UE6M-4、UE6M-5、UE6M-6、UE6M-7 的固化产物分别进行了拉伸、弯曲及硬度等力学性能测试,其结果如图 5 所示。

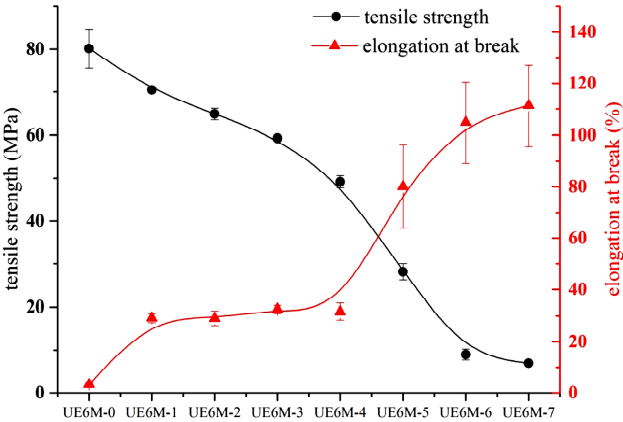


图 5 不同组成的环氧树脂固化物的拉伸强度及断裂伸长率变化
Figure 5 The variation of tensile strength & elongation at break of cured diluted epoxy resin samples

从图 5 可以看出,随着 UE6M 稀释剂用量的逐渐增加,固化产物的拉伸强度逐渐降低,组成编号 UE6M-0、UE6M-1、UE6M-2、UE6M-3、UE6M-4、UE6M-5、UE6M-6、UE6M-7 的固化产物对应的拉伸强度分别为 80.14MPa、70.44MPa、64.83MPa、59.29MPa、49.20MPa、28.13MPa、8.98MPa、6.94MPa。对应的断裂伸长率逐渐增加,依次为 3.3%、29.2%、29.0%、32.5%、32%、80.1%、104.8%、111.4%。拉伸实验结果表明,作为柔性链段的 UE6M 稀释剂用量越多,固化产物中刚性苯环含量越少,体系的拉伸强度呈下降趋势,对应固化体系中柔性的醚键及烷基链段含量不断增加,体系的断裂伸长率呈上升趋势。UE6M-0 对应为 E51 环氧树脂固化物,其拉伸强度为 80MPa,但其断裂伸长率仅为 3.3%,由 2.1 节可知,UE6M-1 和 UE6M-2 的粘度仅为 UE6M-0 的 6.35% 和 1.43%,但其拉伸强度却分别为 UE6M-0 固化物的 87.9% 和 80.9%,均在 60MPa 以上,断裂伸长率均为 UE6M-0 的 8 倍以上,从上述分析可知,经 UE6M 稀释的环氧树脂体系较纯环氧树脂体系在拉伸强度基本保持不变的情况下,粘度大幅下降,且呈现良好的韧性。

2.4.2 UE6M 含量对固化产物弯曲性能的影响 混合体系中稀释剂 UE6M 的用量对固化产物弯曲性能的影响如表 2 所示,不同组分固化产物的弯曲强度、模量的变化趋势与 2.4.1 中拉伸强度变化趋势相同,随着固化产物体系中含有柔性链段的 UE6M 组分的不断增加,较多刚性成分的环氧树脂链段减少时,体系的弯曲强度及模量不断增加,与此同时,弯曲应变则不断增加。采用 UE6M 对环氧树脂稀释后与纯环氧树脂体系相比,其固化产物的增韧效果比较明显,组分编号为 UE6M-2 的固化体系,其弯曲强度为编号 UE6M-0 纯环氧树脂固化产物的 74%,弯曲模量为纯环氧树脂固化产物的 90.3%,弯曲应变为其 2 倍,可见 UE6M 对环氧树脂的增韧效果非常明显,产生增韧效果的原因在 2.3 节中已作出解释,即经 DMP30 固化的 UE6M 固化产物与经 DMP30 固化的 E51 环氧树脂固化物在合适的比例范围内,固化物内可形成分布均匀的“海-岛”结构,在动态力学图谱中也表现出了一个尖锐的吸收峰,体系的韧性得到增强。

表 2 不同组分固化产物的弯曲强度、弯曲模量及弯曲应变*

Table 2 Bending strength, bending module and bending stress of different cured products

组分编号	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	弯曲应变/%
UE6M-0	134.50±2.74	3408±233.88	5.31±0.54
UE6M-1	108.58±6.87	3187±181.88	7.81±0.72
UE6M-2	99.34±2.19	3077±59.30	10.82±2.73
UE6M-3	89.68±1.37	2903±41.18	16.92±0.78
UE6M-4	72.38±0.93	2284±20.81	17.49±1.18
UE6M-5	34.75±4.76	514±205.35	未压断
UE6M-6	4.21±0.76	105±12.74	未压断
UE6M-7	—	—	—

* 数据来源于 3 个平行试样测试结果的算术平均值,正负偏差值取 3 次测量结果的标准偏差。UE6M-7 为纯 UE6M 固化样品,非常柔软,未能测量其弯曲性能相关数据。

2.4.3 固化产物硬度随 UE6M 用量变化 如图 6 所示,组成编号为 UE6M-0、UE6M-1、UE6M-2、UE6M-3、UE6M-4、UE6M-5、UE6M-6、UE6M-7 的固化产物中含有柔性链段的 UE6M 用量逐渐增加,刚性环氧树脂组分逐渐减少,其邵氏 D 硬度呈不断降低趋势,分别为 89.8、85.2、84.0、82.6、80.4、77.6、53.0、44.6。

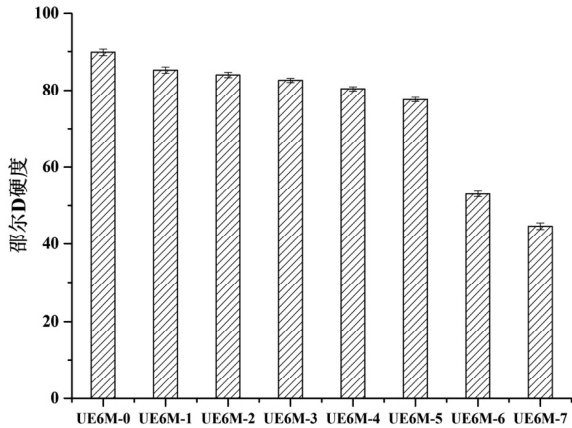


图 6 不同配比 UE6M 稀释环氧树脂体系的邵氏 D 硬度
Figure 6 Shore D Hardness of different cured product

3 结论

(1)UE6M 对环氧树脂具有较好的稀释效果,环氧树脂中加入 UE6M 时,混合体系的粘度急剧下降,

UE6M 与 E51 环氧树脂的质量比为 4 : 6 时,已经下降为 172mPa · s,仅为纯 E51 环氧树脂粘度的 1.4%,随着混合体系中 UE6M 的用量不断增加,接近纯 UE6M 的粘度;

(2)红外测试表明成功合成如图 1 所示的经 MDI 改性的 669 环氧树脂稀释剂 UE6M,生成具有氨基甲酸酯的特征结构的 UE6M,将 669 中游离的端环氧基齐聚物进行扩链,使 UE6M 中环氧基的官能度较市售 669 提高;

(3)DMA 测试表明 UE6M 与 E51 环氧树脂结构较为相似,二者在较宽质量比范围内混合后经 N-TETA 固化得到产物的 DMA 图谱上均呈明显单峰,表明 UE6M 固化物与环氧树脂固化物相容性较好;

(4)力学性能测试表明,混合体系固化物中,UE6M 组分用量增加,对应固化物中的柔性链段增多,固化物的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量、硬度均呈下降趋势,但因柔性链增多,体系的断裂伸长率及弯曲应变均不断增加。

参考文献:

- [1] 张娅,许涌深,邱守季,杨磊. 化学工业与工程, 2014, 31(5): 31~36.
- [2] 孙琴. 环氧树脂/稀释剂/SiO₂ 纳米复合材料的制备及其性能研究. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- [3] 孙琴,王钧,蔡浩鹏. 玻璃钢/复合材料, 2011, 37(6): 6~8.
- [4] Li J, Luo J, Li X, Yi Z, Gao Q, Li J. Ind Corp Prod, 2015, 74(6): 613~618.
- [5] Vargas G, Acevedo J, López J, Romero J. Mater Lett, 2008, 62(21/22): 3656~3658.
- [6] Van Wagner E M, Sagle A C, Sharma M M, La Y-H, Freeman B D. J Membrane Sci, 2011, 367(1): 273~287.
- [7] Vasylieva N, Barnych B, Meiller A, Maucier C, Pollegioni L, Lin J-S, Barbier D, Marinesco S. Biosens Bioelectron, 2011, 26(10): 3993~4000.
- [8] Torres D I, Miranda M V, Dall'Orto V C. Sensor Actuat B-Chem, 2017, 239(12): 1016~1025.
- [9] Nurfatimah R. Carbohydr Polym, 2018, 199(9): 499~505.
- [10] Gu X P, Ikeda L, Okahara M. Synthesis, 1985, 1985(6/7): 649~651.
- [11] 郭灵通,冯芸. 精细石油化工, 2001, 25(1): 4~5.

Study on Properties of Epoxy Resin Modified with 669 Diluent Extended with Urethane Linkage

LI Yu¹, DENG Jin-fei², YU Shi-yi¹, SUN Zhao-yi¹, RAO Qiu-hua¹, MEI Zhi-yuan^{1*}

(1. *Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China*; 2. *Wuhan Haiwei ship and Ocean Engineering Technology Co. Ltd., Wuhan 430033, China*)

Abstract: A novel epoxy resin toughening diluent (UE6M) containing epoxy polyurethane was synthesized by the coupling reaction of diphenyl-methane-diisocyanate(MDI) and domestic epoxy diluent 669. Different dosages of UE6M were added to pure epoxy resin(E51) to form epoxy blends, we recorded the viscosity changes of the blends with different content of UE6M, results showed that compared with pure epoxy resin(E51), the epoxy resin toughening diluent(UE6M) had a dramatically dilution effect on epoxy resin(E51), the viscosity of the mixed system with 30% and 40% UE6M were only 6.35% and 1.43%, respectively, of that of pure epoxy resin(E51). And then, the blends were cured with acetonitrile triethylenetetramine, we studied the effect of UE6M usages to the properties of the cured blends. Dynamic mechanical test and other mechanical test results confirmed the addition of UE6M to pure epoxy resin could induce toughening effect obviously: the tensile strengths of cured blends with 30% and 40% UE6M were 87.9% and 80.9% of that of the cured pure E51 epoxy resin, all exceed 60MPa! While the bending strength and modulus did not decrease significantly, the elongation at break was more than 8 times that of the cured epoxy resin, and the bending strain was more than 2 times that of the cured epoxy resin.

Key words: 669 Diluent; Urethane bond; Epoxy resin; Modification