

# 端硅氧烷基低聚物/环氧树脂复合体系的耐酸碱性能研究

Acid and Basic Resistance Properties of Epoxy Resin/  
Siloxane-terminated Organic Oligomers Composite Systems

唐忠锋<sup>1,2</sup>, 刘平桂<sup>1</sup>, 赫丽华<sup>1</sup>, 梁兴泉<sup>2</sup>, 林宝凤<sup>2</sup>

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095;

2 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004)

TANG Zhong-feng<sup>1,2</sup>, LIU Ping-gui<sup>1</sup>, HE Li-hua<sup>1</sup>, LIANG Xing-quan<sup>2</sup>, LIN Bao-feng<sup>2</sup>

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**摘要:** 利用—OH 与—NCO 的亲核加成反应, 直接合成了星型硅氧烷封端的 1, 1, 1-三羟甲基丙烷(TMP)-聚己内酯三元醇的系列复合低聚物 TPSi-A, TPSi-B 和 TPSi-C。利用合成的低聚物对环氧树脂进行复合改性, 通过溶胶-凝胶技术及胺类固化剂与环氧基的交联作用固化复合体系。研究了低聚物 TPSi 含量、TPSi 中 TMP 含量及硅烷偶联剂(KBE-9103)对固化的复合体系溶胀性能、耐酸碱性能的影响。结果表明: 20% (质量分数, 下同) 含量的低聚体 TPSi 改性环氧树脂体系溶胀度最高达 40%, 20% ~ 30% 范围内低聚体改性体系的耐酸碱性能优, 同时发现 TMP 的加入会使体系的耐碱性变差。

**关键词:** 环氧树脂; 星型硅氧烷基低聚物; 溶胶-凝胶技术; 耐酸性; 耐碱性

中图分类号: TQ630.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)07-0047-04

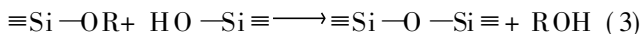
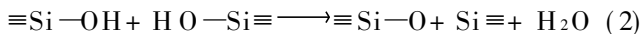
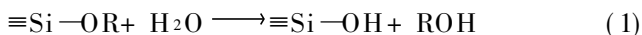
**Abstract:** A series of star siloxane-terminated oligomers containing 1, 1, 1-trihydroxymethylpropane (TMP) and polycaprolactone triol (PCL), *i. e.* TPSi-A, TPSi-B and TPSi-C were directly synthesized *via* —OH and —NCO nucleophilic addition reaction. Epoxy resin was then modified with these oligomers. The modified systems were cured with amino curing agent *via* amino-glycidyl reaction and sol-gel technology. The effects of TMP, silane coupling agent (KBE-9103 selected) and the contents of oligomers on the swelling properties and acid, basic resistance performances were studied. Experimental results showed that swelling degree of the cured system in toluene was up to 40% when 20% (mass fraction) TPSi oligomer was used in the modified epoxy resin system. Acid and basic resistance properties of the modified system were improved evidently, when 20% ~ 30% (mass fraction) oligomers were composited in the system. However, acid and basic resistance properties of the modified system decreased with TMP increased.

**Key words:** epoxy resin; star siloxane-terminated oligomers; sol-gel process; acid resistance property; basic resistance performance

环氧树脂粘结力强、耐腐蚀、抗冲性能好, 广泛用在涂料、粘结剂等许多领域。但固化后交联度高, 质脆、耐热性和耐冲击性差。早期利用活性弹性体如端羧基丁腈橡胶(CTBN)<sup>[1,2]</sup>来增韧环氧树脂。但弹性体主链上含有较多的不饱和键, 使改性后环氧树脂的耐热性和抗氧化性下降。为克服以上缺陷, 近年来出现了用饱和液体橡胶, 如聚丙烯酸酯<sup>[3-5]</sup>、聚氨酯<sup>[6,7]</sup>等物质来改性的方法。大多数橡胶在改性环氧树脂时都需要加热固化, 同时粘度提高, 限制了环氧树脂在表

面涂料和粘合剂等方面的应用。为解决这个问题, 采用硅氧烷封端的弹性体, 如聚氨酯、聚丙烯氧化物等<sup>[8-12]</sup>改性环氧树脂的方法得到了发展。据报道, 改性后的体系有极好的力学性能, 包括较好的剥离强度、断裂能及粘附性能。特别是与通常的环氧-胺固化体系相比, 利用溶胶-凝胶法通过硅氧烷封端的弹性体改性环氧树脂体系时(固化机理见式 1-3), 受自身固化体系的影响, 复合体系的固化温度相对较低, 同时力学性能的改善对温度的依赖性相对较小<sup>[10]</sup>, 因此, 该类

体系的研究目前已引起了极大的关注。

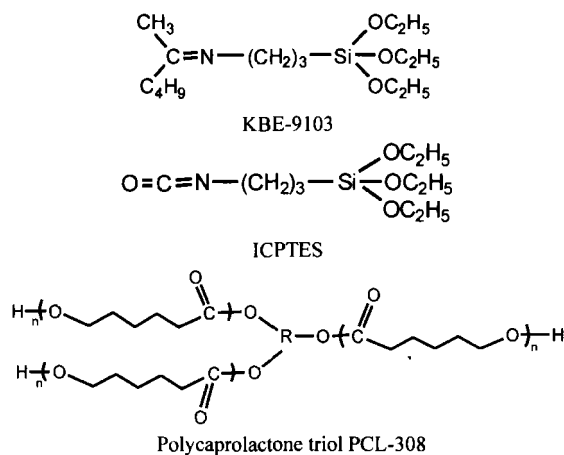


与线性直链功能型低聚物相比, 分枝性功能型低聚物的结构特点赋予该类低聚物具有更好的应用前景。本工作从聚己内酯三元醇(PCL)及 1, 1, 1-三羟甲基丙烷(TMP)出发, 合成了一系列星型端硅氧烷基低聚物 TPSi。利用此低聚物对环氧树脂(EP)复合改性, 制得了不同系列的低聚物/环氧树脂复合材料。并对材料固化后在甲苯溶液中的溶胀性能、耐酸碱性能进行了分析, 讨论了体系中低聚物组成及固化剂组成等对复合体系各项性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原材料

环氧树脂: 双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA), E-20, 无锡树脂厂, 使用前配成 50% (质量分数, 下同) 的 E-20/ 甲苯溶液; 聚己内酯三元醇(PCL-308:  $M_n=800$ , 羟基值= 195 mg KOH/g, 日本 DAICEL 公司); 三乙氧硅丙基异氰酸酯(ICPTES), 3-三乙氧硅基-N-(1, 3-二甲基-丁基)丙胺(KBE-9103) (Shin-Etsu 化学公司); 1, 1, 1-三羟甲基丙烷(TMP), 分析纯试剂; 二丁基二月桂酸锡(DBTDL), 化学纯试剂; 固化剂 KB-2 (胺值= 450 mg KOH/g), 工业级产品, 四川承华化工公司。部分化合物的结构式如下:



### 1.2 星型硅氧烷端基聚己内酯低聚物的合成

分别称取 0, 2.5, 5.0g TMP 于三口瓶中, 然后各加入 50g PCL-308, 在油浴中加热混合物至 110℃ 左右, 真空干燥 3h, 然后降温到 65℃。在氩气保护下, 加入 0.15mL DBTDL, 42.8g ICPTES, 在搅拌的条件下

反应。用红外光谱检测体系中的—NCO 至完全消失后停止反应。冷却至室温, 与一定的环氧树脂/甲苯溶液混合密闭保存待用。根据 PCL, TMP 含量的不同, 分别标注为 TPSi-A, TPSi-B, TPSi-C。

### 1.3 试样制备

为提高低聚体和 DGEBA 的相容性, 环氧树脂溶液和合成的低聚物于 30℃ 下预混 48h 后制样。

按表 1 比例将 DGEBA, KB-2, TPSi-A (或 TPSi-B 或 TPSi-C), KBE-9103 等物质搅拌均匀后, 倒入 Teflon 样品盒中。在相对湿度 60%, 室温条件下固化, 四个星期后制得样片; 同时作空白对比样。

表 1 样片中各物质的组成

Table 1 The composition of substance in the film

Sample	TPSi-A <sup>*</sup> / g	DGEBA / g	KB-2 / g	KBE-9103 / g	Mass fraction of TPSi / %
A <sup>*</sup> -1 series	0.6	5.4	1.17	0	10
	1.2	4.8	1.04	0	20
	1.8	4.2	0.91	0	30
	2.4	3.6	0.78	0	40
	3.0	3.0	0.65	0	50
A <sup>*</sup> -2 series	0.6	5.4	0.93	0.33	10
	1.2	4.8	0.83	0.29	20
	1.8	4.2	0.73	0.26	30
	2.4	3.6	0.62	0.22	40
	3.0	3.0	0.52	0.18	50

\* B-1, B-2 or G-1, G-2 were alternated when TPSi-B or TPSi-C was used.

### 1.4 溶胀度测定

溶胀度(Q)的测定方法参照文献[13], 称取 20mm × 10mm 样品(质量  $m_p$ ), 置于 50mL 甲苯溶液中, 常温密封条件下浸泡, 15 天后取出, 称量至质量( $m_s$ )无变化。

溶胀度按公式  $Q = \frac{m_s - m_p}{m_p} \times 100\%$  计算。

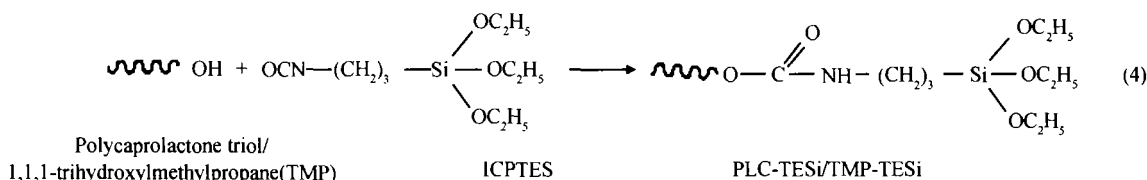
### 1.5 耐酸碱性能测试

将称量后样片( $m_p$ )分别浸入 10% 硫酸溶液、30% 硫酸溶液、10% 氢氧化钠溶液、30% 氢氧化钠溶液中, 在常温和 50℃ 下分别浸泡一周, 用滤纸吸干样片表面, 再用蒸馏水浸泡一周, 真空干燥试样, 称其质量( $m_d$ )。根据质量变化率(S)来描述样品的耐酸碱性能。S 值按以下公式计算  $S = \frac{m_d - m_p}{m_p}$ , S 变化越大, 表明体系的耐酸碱性能差。

## 2 结果与讨论

PCL, TMP 分子中均含有活泼的—OH, 在催化剂的作用下, 这些—OH 很容易与 ICPTES 中的—NCO 发生亲核加成反应, 从而生成相应的端硅氧烷基化合

物(见式 4)。



很明显, 该类低聚物中, 既有活泼的 $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 基团, 也有可和环氧树脂中的环氧基团发生作用的 $-\text{CONH}-$ 基团, 因此, 当这些低聚物(TPSi)与环氧树脂复合后, 将使整个复合体系的固化机理变得较为复杂: 环氧树脂与胺类固化剂固化交联, 在空气中水的作用下 TPSi 自身的缩聚交联, 同时还可能存在 TPSi 网络和环氧网络之间的交联。以上各网络结构的存在, 将直接影响固化体系的各项物化性能。

分析 KBE-9103 结构可以发现, 在水的作用下, 其中的 $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{N}-$ 基团很容易转化为 $\text{H}_2\text{N}-$ 基团。也就是说, 该化合物既能与 DGEBA 中的环氧基反应, 又和 TPSi 中的 $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 发生反应。

## 2.1 固化体系在溶剂中的溶胀性能

试样溶胀度直接反映体系交联度的变化情况。未加 TPSi 的固化试样只存在环氧-胺交联网状结构。与环氧树脂比较, TPSi 链段中含有大量的 $-\text{C}-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ 柔性链, 这些柔性链更容易受甲苯影响发生溶胀。此外, 与纯环氧树脂的网络结构相比, TPSi 自身通过 $-\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 的缩合交联形成的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 网络结构中, PCL 链段的存在使得网络的致密性相对较弱<sup>[14]</sup>, 因此, 当 TPSi 引入后, 一方面环氧树脂网络的完整性遭到破坏, 使交联度减小, 一方面网络的致密性减弱, 从而使体系的溶胀度提高。当 TPSi+A 含量为 20% 时, 此时溶胀度达到最大值 40%。可能是由于 TPSi 与环氧间物理或化学交联作用小, 而 TPSi 对环氧的破坏作用大, 因而溶胀度达到最大值(见图 1)。

在水的作用下, KBE-9103 既能与 DGEBA 中的环氧基反应, 又和 TPSi 中的 $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 网络发生反应, 从而增加了环氧网络与 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 网络的作用, 使固化样中的交联网络结构变得致密。所以对于 TPSi 含量相同试样, 加 KBE-9103 后体系的溶胀度要变小(见图 1 中的 A-1/A-2, B-1/B-2, G-1/G-2)。

小分子 TMP 的加入, 除了 $\text{TMP}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 自身的交联外, 还能与 $\text{PCL}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 发生交联, 即整个体系的交联密度相对增大。此外与 PCL 柔性链段相比, TMP 分子的刚性较大, 因此交联网络受溶

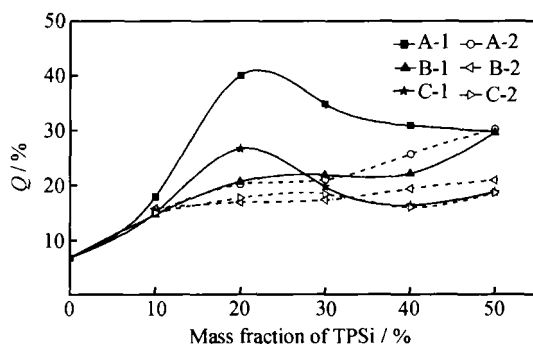


图 1 TPSi 含量对固化体系溶胀度  $Q$  的影响

Fig. 1 Effect of TPSi content on swelling degree  $Q$  of the cured film

剂的溶胀作用的影响减小, 且随 TMP 量的增加, 体系的溶胀性进一步降低(见图 1 中 A-1/B-1/G-1, A-2/B-2/G-2)。

## 2.2 固化体系的耐酸性能

研究发现, 当试样浸泡在常温的 10%, 30% 硫酸溶液及 50℃ 10% 硫酸溶液中时, 试样质量变化极小。为更好地研究各体系的耐酸性能, 这里重点考察了试样在 50℃ 30% 硫酸溶液浸泡下的变化情况。

图 2 为各体系固化试样在 50℃ 30% 的硫酸溶液浸泡下的质量变化情况, 可以看出, 纯环氧树脂固化体系经 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浸泡后, 试样质量是增加的。这可能是因为 $\text{H}^+$ 的作用下, 硫酸与环氧-胺固化体系中的

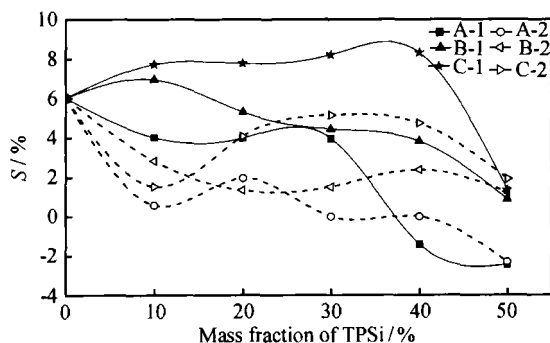


图 2 50℃ 30% 硫酸溶液浸泡 7 天后, TPSi 含量对固化样质量变化率  $S$  影响

Fig. 2 Effect of TPSi content on quality change rate  $S$  of the cured film after 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soaked at 50°C for 7 days

—N—反应造成的。

与纯环氧树脂体系不同,在体系中引入 TPSi 后,随 TPSi 含量的变化,复合体系的质量变化较为复杂。众所周知,PCL 中的 —COO 基团在  $H^+$  的作用下将发生水解,并从而使体系的质量降低;如此同时, $H^+$  与 —N—的作用又使体系的质量增加,二者的相互作用,使得整个体系的质量在浸泡时间内变化无明显的规律可循。

对于 TPSi 含量相同的试样,KBE-9103 的加入,同样由于体系形成的交联网络结构相对致密,酸不易与体系中的 —N—接触,反应困难,耐酸性增强(见图 2 中的 A-1/A-2, B-1/B-2, G-1/G-2)。

比较图 2 中的 A-1/B-1/G-1, A-2/B-2/G-2 可以发现,TPSi 体系中小分子 TMP 的加入使得复合体系的耐酸性能变差,且随着 TMP 的增加,复合体系的耐酸性进一步变差。这可能与固化体系中极性基团 —NH—, —COO 的数目有关,也就是说, TMP 含量的增加,体系中 —NH—的含量相对增加, —COO 含量相对减小(体系的水解度相对变小),进而使体系在  $H_2SO_4$  中浸泡时,  $H^+$  更容易与其中的 —N—结合,相应地,固化体系化学吸附的  $H^+$  增加。

### 2.3 固化体系的耐碱性能

研究发现,当试样浸泡在不同条件不同浓度的氢氧化钠溶液中时,试样的变化规律基本相同。为更好描述体系的耐碱性,本实验研究了试样在 50℃ 30% 氢氧化钠溶液浸泡条件下的变化情况。

与在硫酸溶液浸泡下质量变化相反,复合体系在加入 TPSi 后,固化的试样在 30% 氢氧化钠溶液(50℃)浸泡后质量变小(见图 3),也就是说,受  $OH^-$  的作用,整个体系发生了结构破坏。考虑体系中分子结构的组成,分子结构破坏的原因可能主要来自 PCL

结构中的 —COO 与  $OH^-$  的化学作用,即水解反应。当 TPSi 加入量较小时,少量的 —COO 在环氧网络的保护小较难水解,因此在浸泡时间内整个体系的质量变化不很明显;当 TPSi 加入量大于 30% 后,一方面 —COO 浓度急剧增大,一方面网络的致密性降低,相应地  $OH^-$  与相应的基团更容易发生化学作用,即固化体系中,随着 TPSi 含量的增加,体系的耐碱性变差。

与复合体系中 TPSi 含量变化的作用相反,在 TPSi 中引入 TMP 以及在复合体系中引入 KBE-9103 后,固化体系的耐碱性总体趋势发生增强。这可能与固化体系中形成的网络结构密度有关,即小分子 KBE-9103 的引入,增加了 TPSi 网络与环氧网络的相互作用,网络致密性增加;而 TMP 的加入,网络的致密性相对增强,同时极大减小了 PCL 的含量,即 —COO 的含量,因而使得样品的耐碱性能增加。

### 3 结论

(1) 低聚体 TPSi 的加入,试样的溶胀度明显提高。当 TPSi 含量为 20% 时体系的溶胀度最高可达 40%。加入 KBE-9103 硅烷偶联剂后试样的溶胀度略微减小,同时还发现小分子三羟甲基丙烷的加入也使复合体系的溶胀度略微减小。

(2) 复合体系经 30% 硫酸溶液浸泡后,试样的质量较为复杂。但小分子 TMP 的加入,体系耐酸性变差, KBE-9103 硅烷偶联剂加入后,体系的耐酸性能增强。

(3) 30% 氢氧化钠溶液浸泡后,低聚体含量在 30% 以内时,体系耐碱性较强,碱的破坏作用较弱。当体系中低聚体含量继续增大后,碱破坏作用增强。

### 参考文献

- [1] YEE A F, PEARSON R A. Toughening mechanism in elastomer-modified epoxies I mechanical studies[J]. J Mater Sci, 1986, 21: 2462–2474.
- [2] KINLOCH A J, SHAW S J, HUNSTON D L. Deformation and fracture behaviour of rubber toughened epoxy 2 failure criteria [J]. Polymer, 1983, 32: 1341–1344.
- [3] OKAMATSU T, KIFAJIMA M, HANAZAWA H, et al. Effect of phase structure on the adhesion properties of the dimethoxysilyl-terminated polypropylene oxide/epoxy resin system[J]. J Adhesion Sci Technol, 1999, 13(1): 109–125.
- [4] KAR S, BANTHIA A. Use of acrylate-based liquid rubbers as toughening agents and adhesive property modifiers of epoxy resin [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 3814–3821.
- [5] RATNA D, SIMON GP. Mechanical characterization and morphology of carboxyl randomized poly(2-ethylhexylacrylate) liquid rubber toughened epoxy resins[J]. Polymer, 2001, 42(18): 7739–7747.

(下转第 58 页)

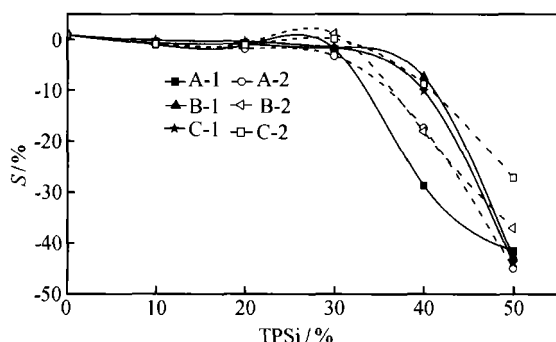


图 3 在 50℃ 30% 氢氧化钠溶液浸泡 7 天后,TPSi 含量对固化样质量变化率 S 的影响

Fig. 3 Effect of TPSi content on quality change rate S of the cured film after 30% NaOH soaked at 50℃ for 7 days

分散剂 PMAA-NH<sub>4</sub> 对粘度的影响作用主要是其电离生成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和酸根离子, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面吸附一层有机电解质, 双电层变厚, 颗粒表面电荷增多, 浆料趋于稳定。由图 5 可见, PMAA-NH<sub>4</sub> 浓度为 8% (质量分数) 时效果较佳, 这时固体颗粒表面刚好覆盖一层电解质形成单层吸附, 粘度最低。分散剂过多, 多层吸附使颗粒表面极性改变, 影响浆料性能<sup>[14]</sup>。

## 4 结论

(1) 氧化铝凝胶注模成型过程中, 提高固相含量有利于提高陶瓷坯体和烧结体的综合性能。研究发现固相体积分数小于 50%, 成型后坯体收缩较大。处于 50%~60% 时, 坯体强度变化并不大, 但浆料粘度变化很大。当固相体积含量大于 55% 时浆料粘度急剧上升, 不利于复杂形状成形。综合各种因素固相体积含量选择在 55% 时较为适宜。

(2) 调节 pH 值远离等电位点, 选择在 pH 为 9 左右时有利于降低浆料粘度, 提高浆料流动性。pH 值超过 9, 粘度下降不明显, 且对模具有腐蚀作用。

(3) 分散剂聚丙烯酸铵的加入, 对降低浆料粘度有明显作用, 调节其浓度在 8% 时浆料性能最好。

## 参考文献

- [1] OMETETE O O, JANNEY MARK A, STREHLLOW R A. Gelcasting-a new ceramic forming process [J]. *Ceram Bull*, 1991, 70 (10): 1641- 1647.
- [2] JANNEY MARK A. Method for molding ceramic powders [P]. USA Patent: 4894194, 1990.
- [3] PIRMIN C HIDBER, MARIA I, KIGGANS P, et al. Nitric acid-a dispersant for aqueous alumina suspensions [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79 (7): 1857- 1867.
- [4] 陈大明, 李斌太, 杜林虎, 等. 一种薄型氧化铝陶瓷坯片的成型方法及专用模具 [P]. 中国专利, 申请号: 01104148.
- [5] 高家化, 沈志坚, 丁子上. 陶瓷材料的凝胶铸成型方法 [J]. *硅酸盐通报*, 1993, (6): 42- 45.
- [6] 杨金龙, 谢志鹏, 汤强, 等.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮体的流变性及凝胶注模成型工艺的研究 [J]. *硅酸盐学报*, 1998, 26(1): 41- 46.
- [7] MORISSETTE SHENY L, CARISEY T, WERTH A L, et al. Chemorheology of aqueous-based alumina-poly (riny alcohol) gelcasting suspensions [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82 (3): 521- 528.
- [8] YANEZ JOSEPH A, BASKM D M, ZIMMERMAN U H, et al. Shear modulus and yield stress measurement of attractive alumina particle networks in aqueous slurries [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79 (11): 2917- 2924.
- [9] 陈国栋. 精细陶瓷胶态成型新工艺 [J]. *襄樊大学学报*, 1997, (1): 31- 37.
- [10] 刘晓林, 杨金龙, 黄勇. 纳米级四方晶氧化铝凝胶注模成型及其力学性能研究 [J]. *现代技术陶瓷*, 1998, (增刊): 869- 873.
- [11] 郭栋, 蔡锴, 李龙土, 等. 用凝胶注模成型制备压电陶瓷及其电学性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2003, 18(5): 1045- 1050.
- [12] 施江澜. 复杂形状陶瓷件的凝胶注模成型 [J]. *中国陶瓷工业*, 2003, (10) 4: 6- 9.
- [13] 全建峰, 陈大明. PH 值对凝胶注模氧化铝陶瓷浆料性能的影响 [J]. *航空材料学报*, 2003, 23 (3): 50- 52.
- [14] 芦令超, 申玉芳, 常钧. 氧化铝陶瓷浆料流变性的研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2003, (4): 36- 40.
- [1] OMETETE O O, JANNEY MARK A, STREHLLOW R A. Gelcasting-a new ceramic forming process [J]. *Ceram Bull*, 1991, 70 (10): 1641- 1647.
- [2] JANNEY MARK A. Method for molding ceramic powders [P]. USA Patent: 4894194, 1990.
- [6] HSIEH K H, HAN J L. Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane epoxy I Mechanical behaviour [J]. *J Polym Sci B*, 1990, 28: 783- 794.
- [7] BHUNIYA S, ADHIKARI B. Toughening of epoxy resins by hydroxyl-terminated silicon modified polyurethane oligomers [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90: 1497- 1506.
- [8] OKAMATSU T, OCHI M. Effect on the toughness and adhesion properties of epoxy resin modified with silyl-crosslinked urethane microspheres [J]. *Polymer*, 2002, 43: 721- 730.
- [9] HARANI H, FELLAHI S, BAKAR M. Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters [J]. *J Polym Sci*, 1998, 70: 2603- 2618.
- [10] HOFACKER S, MECHTEL M, MAGER M, et al. Sol-gel: a new tool for coatings chemistry [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 45: 159- 164.
- [11] CHEN Jian-xia, MARK D SOUCEK. Photoinitiated cationic polymerization of cycloaliphatic epoxide with siloxane or alkoxysilane functionalized polyol coatings [J]. *Eur Polym J*, 2003, 39: 505- 520.
- [12] LIU Ping-gui, HE Li-hua, DING He-yan, et al. Silyl-crosslinked urethane elastomer modifying epoxy resin: I Morphological studies [J]. *J Polym Res*, in press.
- [13] SCHAPMAN F, COUVERCELLE J P, BUNEL C. Low molar mass polybutadiene made crosslinkable by the introduction of silane moieties via urethane linkage: I Synthesis and kinetic study [J]. *Polymer*, 1998, 39: 965- 973.
- [14] MESSORI M, TOSELLI M, PILATI F, et al. Synthesis and characterisation of silica hybrids based on poly( $\epsilon$ -caprolactone-*b*-perfluoropolyether-*b*- $\epsilon$ -caprolactone) [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38: 1129- 1136.

基金项目: 航空基础科学基金资助项目(04H21009)

收稿日期: 2005-02-01; 修订日期: 2005-05-10

作者简介: 唐忠锋(1976-), 男, 硕士, 主要从事高分子材料方面的研究. 联系地址: 广西大学化学化工学院(530004)。