

改性有机硅/邻甲酚醛环氧树脂复合体系研究

Properties of Modified Polysiloxane/ *O*-cresol Formaldehyde
Epoxy Resin Composites

姚海松^{1,2}, 刘伟区¹, 侯孟华^{1,2}, 申德妍^{1,2}

(1 中国科学院 广州化学研究所, 广州 510650; 2 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

YAO Hai-song^{1,2}, LIU Wei-qu¹, HOU Meng-hua^{1,2}, SHEN De-yan^{1,2}

(1 Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

摘要: 采用含氢硅油(H-PDMS)和烯丙基缩水甘油醚(AEP)在氯铂酸催化下, 合成了带侧链环氧基的环氧化硅油(ES), 并用ES及其改性物(PSA)来改性邻甲酚醛环氧树脂(ECN), 制备出一系列可用于电子封装等具有高韧性、高耐热性等高性能环氧基料。通过对固化物的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率、吸水率和玻璃化转变温度(T_g)以及断裂面形态的测定, 探讨了改性方法、有机硅组成与含量等对改性材料性能的影响。结果表明: 有机硅改性ECN后, 其韧性和耐热性均有不同程度的提高。其中, 环氧树脂经10份PSA改性后, 增韧和耐热性均得到较大提高, 其 T_g 达185.81℃, 比纯ECN提高了21.33℃。

关键词: 侧基环氧; 合成; 有机硅; 邻甲酚醛环氧树脂; 改性

中图分类号: TQ323.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)12-0008-05

Abstract: Side chains epoxy group polysiloxanes (ES) with different epoxy value were synthesized. And *O*-cresol formaldehyde epoxy resin (ECN) was modified by ES and their modifying agent (PSA). And the aim was to obtain a series of epoxy basic material with low water absorptivity, high toughness and thermal resistance used for electronic packaging, structural adhesive, and so on. The influence of modifying method and the composing and the content of the organic silicon on the properties of the cured materials were investigated by mensurating their impact strength, tensile strength, elongation, glass transition temperature (T_g) and observing the morphology of fracture surfaces of the cured materials. And the water absorptivity was determined by hydrochloric acid-acetone method. The results showed that modified by 10 phr ES, especially 10 phr PSA, the toughness and thermal resistance of the cured materials were both improved, and the water absorptivity fell, which accorded with the modifying desire of electronic encapsulation materials and structural adhesive. At the same time, the thermal resistance of the latter was improved more remarkably, and its T_g reached 185.81℃, much higher than that of unmodified ECN.

Key words: side group epoxy; synthesis; organic silicon; *O*-cresol formaldehyde epoxy resin; modification

邻甲酚醛环氧树脂(ECN)是20世纪70年代国外为适应半导体工业和电子工业的高速发展而开发出的一种多官能团缩水甘油醚环氧树脂。众所周知, ECN分子结构中既有酚醛结构, 又含有环氧基团, 与普通环氧树脂相比, 具有优异的热稳定性、机械强度以及较高的玻璃态转变温度(T_g), 但ECN固化物也存在性脆、吸水率高^[1]等不足, 难以满足超大规模和大规模电子封装的应用要求。因此, 提高ECN固化物的韧性和降低吸水率是国内外ECN环氧高性能化研究的重

要内容和研究热点^[2-10]。

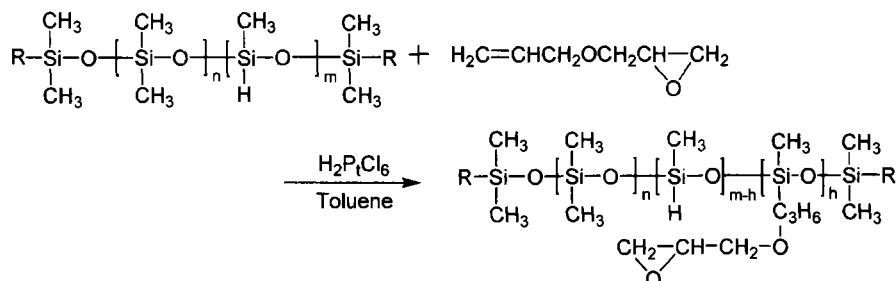
有机硅具有低温柔韧性、憎水、介电强度高等优点, 就其性能而言与ECN具有互补性, 但ECN极性较大, 与有机硅相容性较差, 无法通过物理方法来达到改性目的; 此外, ECN结构中除环氧基外, 没有其它反应性基团(类双酚A型环氧中的羟基等), 目前只有通过消耗环氧基来实施有机硅化学改性, 虽然能达到一定的增韧效果, 但同时也带来耐热性和力学强度等的下降, 所以关于有机硅改性酚醛环氧的报道较少^[3]。

为此, 本工作采用由含氢硅油和烯丙基缩水甘油醚合成的带侧环氧基的环氧化硅油及其改性物(高分子固化剂 PSA)来改性 ECN, 该有机硅与 ECN 的相容性较好, 且可通过有机硅侧基上的环氧增加固化物的交联度, 因此既增韧了酚醛环氧树脂, 又提高了其耐热性、力学性能等, 为研制可用于电子封装等具优质韧性和耐热性等高性能环氧基料奠定了较好的技术基础。

1 实验部分

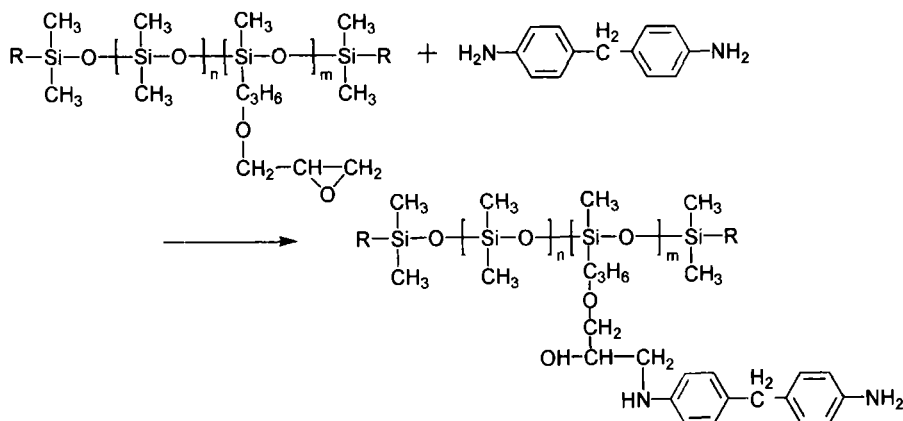
1.1 原料

邻甲酚醛环氧树脂(E-51), 星辰化工无锡树脂厂,



1.2.2 环氧化硅油(ES)改性物(PSA)的制备

将制得的 ES 与稍过量的对、对'-二氨基二苯基甲烷(DDM)在二甲苯中高温反应 6h。反应完毕后, 将



1.2.3 样品制备

通过两种方法对 ECN 进行改性。(1) ES 直接改性 ECN。常温常压下, 将 ES、ECN 和 DDM 按不同质量比直接进行物理共混, 并加热到 80℃左右, 搅拌均匀, 脱泡后倒入自制聚四氟乙烯模具, 固化成型。其中, DDM 用量是按氨基氢与环氧基摩尔比为 1:1 化学计量。(2) ES 先与固化剂 DDM 预反应后再改性 ECN。先制得 PSA, 然后再将不同质量比的 PSA、ECN 和 DDM 混合, 并加热到 80℃左右, 搅拌均匀, 脱泡后倒入自制聚四氟乙烯模具, 固化成型。其中, DDM 用量为除去 PSA 消耗掉的环氧基后, 按方法(1)所述化学计量。

环氧值 0.51mol/100g; 含氢硅油(H-PHDS), 活性氢 0.175%(质量分数), 江西星火化工厂; 烯丙基缩水甘油醚(AEP), 丹阳化工厂; 二氨基二苯基甲烷(DDM), 上海三爱思试剂有限公司; 甲苯、二甲苯、氯铂酸、乙醇等均为分析纯。

1.2 实验过程

1.2.1 不同环氧值环氧化硅油(ES)的制备

含氢硅油(H-PDMS)和烯丙基缩水甘油醚(AEP)在甲苯中, 在氯铂酸催化下制得环氧化硅油, 并减压蒸馏除去溶剂和未反应的 AEP^[11], 并用盐酸-丙酮法^[12]测出产物环氧值。反应方程式为:

反应混合溶液减压蒸馏, 蒸去二甲苯, 得到 PSA。其中, DDM 用量是按氨基氢与环氧基摩尔比为 4:1 化学计量。反应方程式为:

上述方法改性的酚醛环氧树脂均按 80℃/3h + 150℃/2h + 175℃/1h 工艺固化。

1.3 表征

FT-IR: 将反应产物(PSA)用乙醇清洗后, 在真空烘箱中干燥(温度 60℃, 真空度为 -0.01MPa), 处理后在美国 Analect 公司产的 RFX-65 型 FT-IR 仪上测试; 环氧值采用盐酸-丙酮法^[13]测定; 吸水率按 GB1034-86 标准测试; 拉伸强度及断裂伸长率按 GB1040-1992 用电子万能试验机测定, 试样为哑铃形, 拉伸速率为 5.0mm/min; 冲击强度按 GB1043-1979 在简支梁冲击实验机上测定, 样品无缺口; 试样固化后, 研成粉末, 用美国 PE 公司生产的 Perkin-El-

mer DSG-2C 型差示扫描量热仪测试玻璃化转变温度 (T_g), N_2 气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 将改性酚醛环氧树脂固化物的冲击断裂样条的冲击断面喷金后, 通过荷兰 Philips-Fei 公司制造的 XL-30 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样微观结构, 加速电压为 15kV 。

2 结果与讨论

2.1 ES 的环氧值

采用盐酸-丙酮法^[12]测定环氧化硅油 (ES) 的环氧值为 $0.1698\text{mol}/100\text{g}$ 。

2.2 红外光谱分析

2.2.1 ES 的 FT-IR 表征

图 1 为所合成的 ES 和 H-PDMS 的红外光谱图。由图 1 可知, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 官能团的吸收峰在 $1130\sim 1090\text{cm}^{-1}$ 之间, $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的吸收峰在 $1275\sim 1245\text{cm}^{-1}$ 和 $865\sim 750\text{cm}^{-1}$ 之间; 对比图 1 中两条谱线可以发现, ES 中出现了环氧基团的特征吸收峰 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称伸缩振动 (1261cm^{-1})、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称伸缩振动 (800cm^{-1})、骨架振动 (912cm^{-1}), 此外 ES 中 2156cm^{-1} 处的吸收峰明显比 H-PDMS 中相应位置处的吸收峰弱, 这表明 AEP 已与 H-PDMS 中的绝大部分 $\text{Si}-\text{H}$ 发生了硅氢加成反应, 从而成功地接枝到 H-PDMS 的侧链之上。

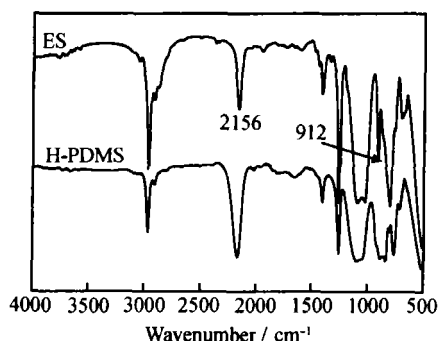


图 1 含氢硅油 (H-PDMS) 和环氧化硅油 (ES) 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of H-PDMS and ES

2.2.2 PSA 的 FT-IR 表征

为了验证环氧化硅油 (ES) 与 DDM 反应生成的 PSA, 对纯 ES 和经分离提纯后的反应产物 (PSA) 进行了红外光谱分析, 测试结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 在纯 ES 的红外谱图上, 出现了环氧基团的特征吸收谱峰 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称伸缩振动 (1261cm^{-1})、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称伸缩振动 (800cm^{-1})、骨架振动 (912cm^{-1})。DDM 与 ES 反应后, 由于接入了芳胺, 预期在 $3500\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 会出现一级胺特征中强双峰, 3450cm^{-1} 处出现二级胺的伸缩振动特征中强

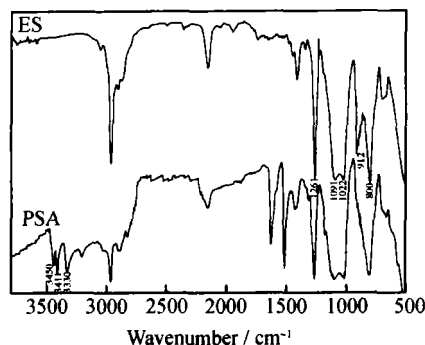


图 2 环氧化硅油 (ES) 和高分子固化剂 (PSA) 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of ES and PSA

峰, $1650\sim 1590\text{cm}^{-1}$ 处出现面内弯曲振动中强峰; 随着环氧环的打开, 912cm^{-1} 处的骨架振动将消失, 由于分子中除环氧基的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 外, 还有其他 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 所以其伸缩振动不会消失, 而是将会减弱。比较图 2 中两条谱线, 都在相应位置出现了特征谱峰, 符合预期结果, 这表明 DDM 已经成功接枝在 ES 侧链上。

2.3 ES 直接改性 ECN 的力学性能和耐热性分析

图 3 和图 4 分别为 ES 直接改性 ECN 时, ES 用量对固化物力学性能和热性能的影响。可以看出, 改性固化物的拉伸强度、断裂伸长率、抗冲强度和 T_g 随着 ES 用量的增大而逐渐提高。当 ES 的用量达 10phr 时 (达到峰值) 此时改性固化物的拉伸强度达 59.86MPa , 比纯 ECN (45.94MPa) 提高 30.30% ; 断裂伸长率达 13.69% , 比纯 ECN (5.89%) 提高 132.43% ; 抗冲强度达 $12.43\text{kJ}/\text{m}^2$, 比纯 ECN ($11.35\text{kJ}/\text{m}^2$) 提高 9.52% ; T_g 达 180.32°C , 比纯 ECN (164.48°C) 提高 15.84°C 。ES 用量继续增加, 断裂伸长率和 T_g 值则呈下降趋势。

用 ES 直接改性 ECN 后, 有一定的技术提高效果。这是由于采用 ES 直接改性 ECN, 与普通有机硅改性相比, 其侧基上带的环氧基增加了与 ECN 的相容性, 有机硅氧烷簇状微区构成的第二连续相能够相对均匀地分散在环氧树脂基体连续相中, 从而使改性环氧树脂的力学性能和热性能都有了较大提高, 但冲击强度提高较小。

2.4 PSA 改性 ECN 的力学性能和耐热性分析

根据 ES 直接改性 ECN 的力学性能和热性能结果可知, 用适量的 ES 直接改性 ECN 后, 其力学性能和热性能虽然有了改善, 但其提高幅度达不到预期效果。分析认为, 这主要是由于 ES 与 ECN 不能够充分相溶、混合均匀, 采用 DDM 固化剂固化时易分相, 形成不了较高交联密度的固化网络, 为此将 ES 先与固化剂预反应后, 再改性 ECN, 其力学性能和热性能如图 5、6 所示。

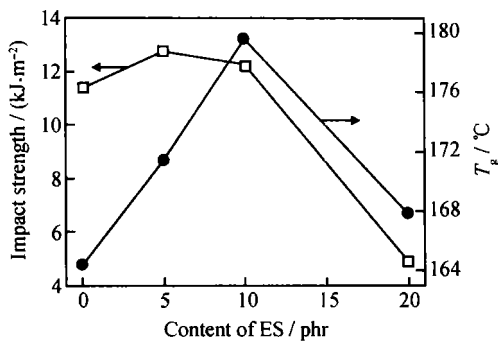


图 3 ES 改性 ECN 的冲击强度和 T_g

Fig. 3 The impact strength and T_g of ES modified ECN

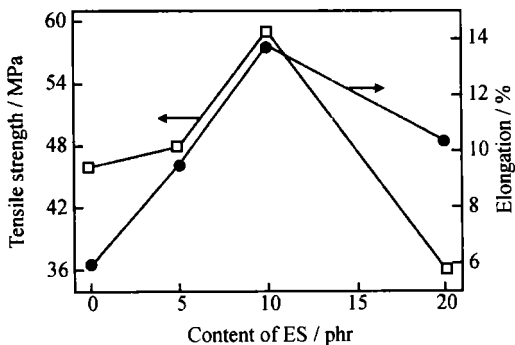


图 4 ES 改性 ECN 的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 4 The tensile strength and elongation of ES modified ECN

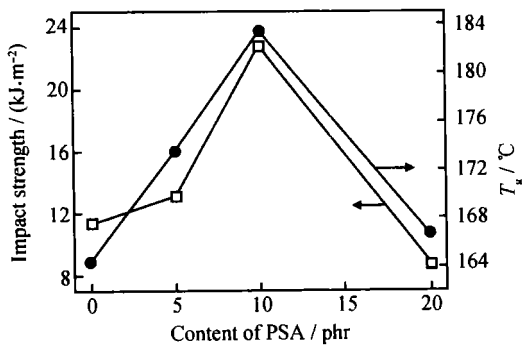


图 5 PSA 改性 ECN 的冲击强度和 T_g

Fig. 5 The impact strength and T_g of PSA modified ECN

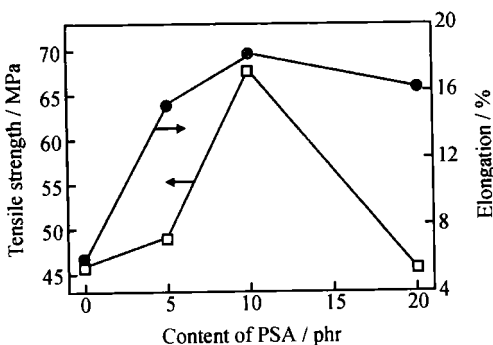


图 6 PSA 改性 ECN 的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 6 The tensile strength and elongation of PSA modified ECN

可以看出, 经过预反应的 PSA 改性 ECN 的效果比 ES 直接改性的效果要好, 四项指标的变化趋势都是随着 PSA 的用量呈倒抛物线状变化。当 PSA 用量达 10phr 时(达到峰值)其改性固化物的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度和 T_g 分别达 68.46MPa, 18.47%, 23.73kJ/m² 和 185.81℃, 比纯 ECN 固化物提高了 49.02%, 213.58%, 109.07% 和 21.33℃。这主要是当 ES 与 DDM 预反应后, 再来改性 ECN, 由于 ES 的侧链预先与 DDM 接枝, 更有效地提高了有机硅与环氧的相容性, 增加了固化物的交联点, 从而使改性环氧树脂的力学性能和热性能有明显的提高。

显然, 在上述两种体系中, 特别是经 ES 和 DDM 预反应后, 有机硅已经通过其侧链环氧基不同程度地键入环氧树脂的交联网络中, 在一定程度上起到了网络节点的作用^[13]。在材料受到外部冲击时, 有机硅微粒能起到分散应力和承受冲击的作用, 增加了材料的断裂能, 从而使材料的韧性和冲击强度均得到了提高。并且, 由于侧链环氧基的存在, 在引入有机硅柔性链段的同时, 既改善了环氧树脂与有机硅的相容性, 又增加了固化物的网络交联密度, 所以固化物的耐热性和拉伸强度也有不同程度的上升, 对环氧树脂的高性能化具有重要意义。

2.5 ECN 和改性固化物的吸水率

吸水率是电子封装用环氧树脂的重要性能指标之一, 许多学者在这方面也有较多研究, 结果表明, 环氧固化物吸水率主要与环氧固化物自身的高分子结构和交联密度有关, 高分子极性, 交联密度越大, 其相应的固化物吸水率也越大; 各种改性环氧树脂的方法往往不能同时兼顾材料的热、力学和吸水率性能的同时改善^[14]。本工作通过有机硅侧基上的环氧来增加固化物的交联度, 由此是否对固化物吸水率有影响, 笔者进行了实验研究。图 7 为两种有机硅改性剂的含量对改性 ECN 固化物吸水率的影响。可以看出, 在所研究的掺量范围内随着有机硅含量的增加, 改性材料的吸水率明显下降, 达到一个低谷, 然后又有所回升。其中用 PSA 改性的 ECN 固化物吸水率最低达 0.39%, 远低于纯 ECN(1.10%)。这是因为 ES 或 PSA 是通过支链与 ECN 结合成固化网络, 使得它们的疏水链段更容易迁移到材料表层, 增加了材料的疏水性, 从而提高了改性 ECN 的疏水性能。

2.6 扫描电子显微镜(SEM)分析

图 8 为不同种类和含量的有机硅改性环氧树脂材料冲击断面的 SEM 照片。未改性的 ECN 空白试样冲击断面比较平滑, 端口尖锐, 并且断裂发生在同一方向, 属于典型的脆性断裂, 如图 8a 所示。图 8b 为

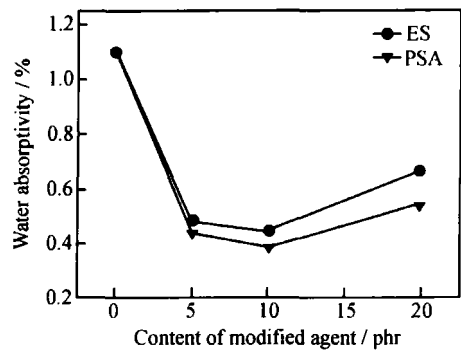


图 7 不同改性剂及其组成对复合材料吸水率的影响
Fig. 7 Effect of different modified agent and content on water absorptivity of composites

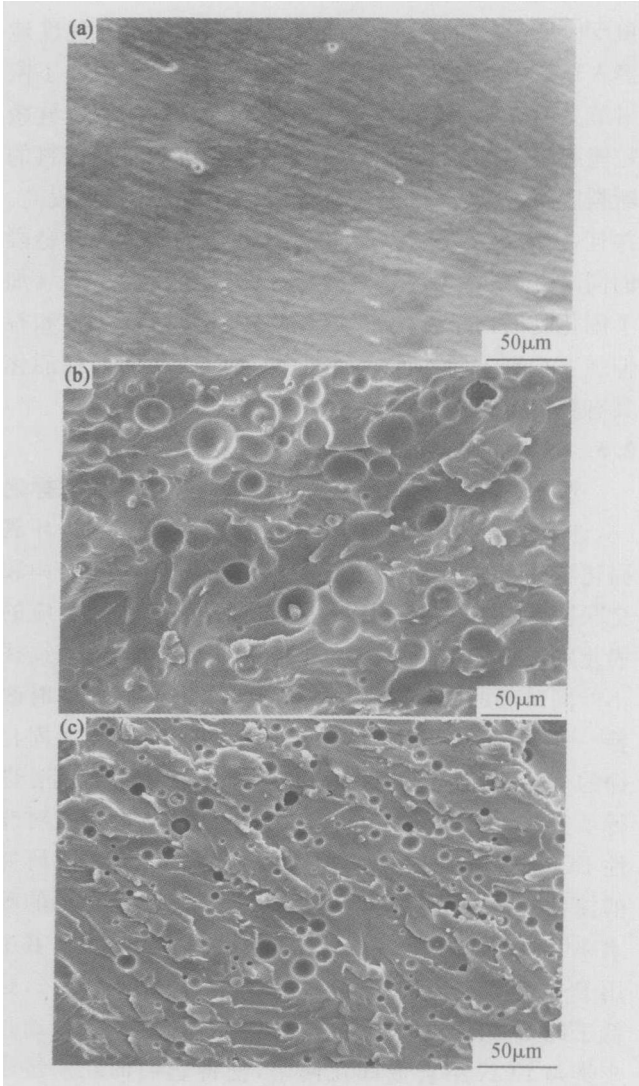


图 8 纯酚醛环氧树脂、环氧化硅油及其改性物改性酚醛环氧树脂固化物的冲击断裂面 SEM 照片

(a) ECN; (b) ECN/ES= 100/ 10; (c) ECN/ PSA= 100/ 10

Fig. 8 SEM photos of fracture surfaces of pure ECN(a), ECN/ES(b) and ECN/PSA(c) systems

10phr ES 改性 ECN 的环氧固化物。图 8c 为 10phr PSA 改性 ECN 的环氧固化物。随着有机硅的加入,

两者的断裂面趋于圆滑, 断裂方向趋于分散, 呈现韧性断裂特征^[13, 15]。从图 8 可以看出, PSA 改性 ECN 体系中的有机硅微区尺寸较 ES 改性 ECN 体系中分散相微区尺寸要小, 颗粒尺寸分布也较均匀, 这是由于预反应中形成的极性较大的 PSA 降低了两相的界面能, 使界面活动性下降, 从而降低了分散相颗粒的聚结几率^[13]。图 8c 断裂面上还呈现很多条带微团结构, 当材料受到外力作用时, 这种结构具有引发和终止银纹的双重作用, 致使多重银纹不至于迅速发展成为裂缝而断裂, 从而达到降低内应力和增韧的效果。用 ES 直接改性 ECN (图 8b) 中虽然也出现了条带微团状的断裂面, 但其断裂面微区颗粒较大, 分相明显, 且较平直, 剪切变形较小, 所以增韧效果不如 PSA。

3 结论

(1) 用侧基环氧化硅油(ES) 或由其预反应而成的高分子固化剂(PSA) 分别改性酚醛环氧树脂(ECN), 均达到了不同程度的增韧和提高耐热性效果。且 PSA 改性 ECN 的效果好于 ES 改性 ECN 的效果。

(2) 环氧树脂经 10 份 PSA 或 ES 改性 ECN 时, 其韧性、耐水性和耐热性提高的效果最佳。

参考文献

[1] VANAJA A, RAO RM VGK. Synthesis and characterization of epoxy-novolac/ bismaleimide networks[J]. Eur Polym J, 2002, 38: 187- 193.

[2] JANSEN B J P, TAMMINGA K Y H, MEIJER E H, et al. Preparation of thermoset rubbery epoxy particles as novel toughening modifiers for glassy epoxy resins[J]. Polymer, 1999, 40 (20): 5601- 5607.

[3] 张彦中, 沈超. 液体端羧基丁腈(CTBN) 增韧环氧树脂的研究[J]. 材料工程, 1995, (5): 17- 19.

[4] XU J M. Plastic electronics and future trends in microelectronics [J]. Synthetic Metals, 2000, 115: 1- 3.

[5] 郭亚林, 梁国正, 丘哲明, 等. 碳纤维/ 有机硅改性环氧树脂复合材料性能研究[J]. 材料工程, 2004, (9): 42- 44.

[6] RATNA D, BECKER O, KRISHNAMURTHY R, et al. Nanocomposites based on a combination of epoxy resin, hyperbranched epoxy and a layered silicate[J]. Polymer, 2003, 44 (24): 7449- 7457.

[7] HSIUE GING-HO, WEI HSIAO-FEN, SHIAO SING-JEN, et al. Chemical modification of dicyclopentadiene-based epoxy resins to improve compatibility and thermal properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 309- 318.

[8] SHAM MANLUNG, KIM JANGKYO. Evolution of residual stresses in modified epoxy resins for electronic packaging applications[J]. Composites: Part A, 2004, 35: 537- 546.

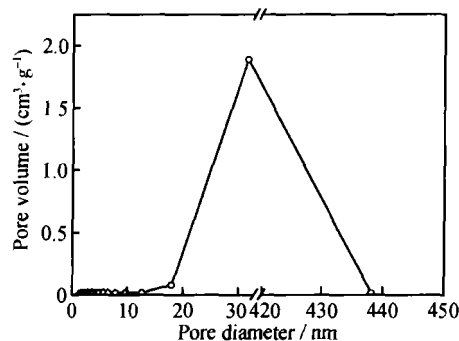


图 10 BJ 法测量孔径分布曲线

Fig. 10 Pore size distribution curve by BJ method

1.773 cm³/g, 平均孔直径为 48.71 nm。从上述实验结果可以得出以下结论: 首先, 该实验方法并没有获得理想的高比表面积、高孔隙率的二氧化硅干凝胶。这是由于选择的干燥方法是常温干燥法, 在干燥过程中材料产生大量收缩, 造成比表面积和孔隙率的降低, 经过热处理, 比表面积和孔隙率继续降低。其次, 从孔的平均直径可以看到, 该材料的孔隙为纳米孔隙, 这表明干凝胶具有纳米级孔隙, 有利于降低材料本身的热导率。由于孔隙率是关系到干凝胶是否具有低密度的关键因素, 因此通过实验控制孔隙率将直接影响到最终材料的性能。从实验中也可以看到, 常压干燥下的试样收缩达 50% 以上。所以, 改变干燥方法对比表面积和孔隙率的可提高程度很大。

3 结论

(1) 用溶剂替代代替超临界干燥法能够制得结构完整的二氧化硅干凝胶, 在常温常压下干燥二氧化硅干凝胶收缩大。

(2) 凝胶时间随着 HF 催化剂的加入量的增加而加快, 并且, 催化剂 HF 的添加量对试样在空气中干燥

收缩的影响存在一最小值。

(3) 通过 DTA-TG 实验证明, 在 55~130℃ 之间, 二氧化硅干凝胶中以物理吸附状态存在的水和醇迅速挥发; 在 230~250℃ 之间, —OR 键和 —OH 键发生氧化; 质量变化主要发生在 200℃ 以下。红外光谱实验也能证明 —OH 键已经氧化。

(4) 常温常压干燥并没有获得理想的高比表面积、高孔隙率的二氧化硅干凝胶, 但通过改变干燥方法对比表面积和孔隙率的可提高程度很大。

参考文献

- [1] 沈军, 王珏, 吴翔. 气凝胶——一种结构可控的新型功能材料[J]. 材料科学与工程, 1994, 12(3): 1-5.
- [2] PRAKASH S S, BRINKER C J, HURD A J. Silica aerogel films at ambient pressure[J]. J Non-cryst Solids, 1995, 190: 264-275.
- [3] AKIMOV Y K. Fields of application of aerogels (review) [J]. Instruments and Experimental Techniques, 2003, 46(3): 287-299.
- [4] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels and jellies [J]. Nature, 1931, 127: 741.
- [5] BERNARDS T N M, VAN BOMMEL M J. The effect of HF in two-step sol-gel process of TEOS[J]. J Sol-gel Sci Tech, 1998, 13: 749-752.
- [6] 邓忠生, 魏建东, 王珏, 等. 由多聚硅氧烷制备二氧化硅气凝胶[J]. 功能材料, 2000, 31(3): 296-298.
- [7] PLINIO I. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview [J]. J Non-cryst Solids, 2003, 316: 309-319.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA763020)

收稿日期: 2004-11-15; 修订日期: 2005-10-12

作者简介: 何飞(1978-), 男, 博士研究生, 从事隔热材料方面的研究, 联系地址: 哈尔滨南岗区一匡街 2 号哈尔滨工业大学科学园 3010 信箱(150080)。

(上接第 12 页)

- [9] 谢美然, 王忠刚, 赵云峰. 双官能团液体脂肪族环氧化合物的合成与性能[J]. 高分子学报, 2001, (4): 517-522.
- [10] ANANDA KUMAR S, SANKARA NARAYANAN T S N. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 45: 323-330.
- [11] FENG SHENGYU, CUI MENGZHONG. Study of polysiloxanes containing epoxy groups: I Synthesis and characterization of polysiloxanes containing 3-(2,3-epoxypropoxy) propyl groups [J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, 45(2): 79-83.
- [12] 陈平, 刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 26-27.
- [13] 韦春, 谭松庭. 环氧树脂/液晶聚合物体系的形态、力学性能和热稳定性[J]. 高分子学报, 2002, (2): 187-191.

- [14] XU Kai, CHEN Ming-cai, ZHANG Kui, et al. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer[J]. Polymer, 2004, 45(4): 1133-1140.
- [15] 常鹏善, 左瑞霖, 王汝敏, 等. 一种液晶环氧增韧环氧树脂的研究[J]. 高分子学报, 2002, (5): 682-684.

基金项目: 广东省电子聚合物重点实验室基金资助项目(2004DG09)

收稿日期: 2005-05-16; 修订日期: 2005-09-20

作者简介: 姚海松(1980-), 男, 硕士研究生, 主要从事高分子材料方面的研究, 联系地址: 广州市天河区乐居 1122 信箱(510650)。