

文章编号:1000-582X(2011)05-112-06

## 环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化材料的制备及性能

黎学明<sup>1</sup>, 潘倩<sup>1,2a</sup>, 林燕丹<sup>2b</sup>, 游波<sup>2a</sup>, 孙耀杰<sup>2b</sup>

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 2. 复旦大学 a. 材料科学系; b. 电光源研究所, 上海 200433)

**摘要:**为改进目前环氧 LED 封装材料柔性差、有机硅改性环氧树脂需要高温固化等缺点, 采用紫外(UV)固化技术, 将环氧树脂与含环氧基团聚有机硅倍半氧烷交联杂化, 制备了环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料, 并通过<sup>13</sup>C-NMR、<sup>29</sup>Si-NMR、SEM、FTIR、TGA 和 UV-vis 等研究了 UV 固化对环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料的结构及性能的影响。结果表明, 聚有机硅倍半氧烷与环氧树脂在紫外固化过程中, 快速原位杂化形成环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料, 没有相分离, 获得的环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料具有透过率高、耐高温、耐紫外、附着力好等特点, 可用于 LED 封装材料、电子封装材料等光电领域。

**关键词:**聚有机硅倍半氧烷; 环氧树脂; 杂化

**中图分类号:** TQ 630.4

**文献标志码:** A

## Synthesis and characterization of epoxy/polysiloxane hybrid materials

LI Xue-ming<sup>1</sup>, PAN Qian<sup>1,2a</sup>, LIN Yan-dan<sup>2b</sup>, YOU Bo<sup>2a</sup>, SUN Yao-jie<sup>2b</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing 400044, P. R. China; 2a. Department of Materials Science; 2b. Institute for Electric Light Sources, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

**Abstract:** To increase flexible property of epoxy resin and decrease curing temperature of silicone modified epoxy resin, the epoxy/polysiloxane hybrid materials are prepared by crosslinking hybrid of epoxy endgroup polysiloxane and epoxy resin via UV curing technology under a cationic photoinitiator. The structures and properties of epoxy/polysiloxane hybrid films are investigated by <sup>13</sup>C NMR, <sup>29</sup>Si NMR, SEM, FTIR, and UV-vis analyzer, respectively. It is found that epoxy/polysiloxane films are obtained by in-situ crosslinking reaction under UV curing process without the phase separation. The epoxy/polysiloxane hybrid films have excellent transparency, thermal resistance, UV blocking and high adhesive properties, which can be applied to various optical fields such as the LED encapsulation materials and electronic encapsulation materials.

**Key words:** polysiloxanes; epoxy; hybrid

环氧树脂由于具有粘结性好、收缩率小、耐化学性能以及高硬度、电气性能佳等优异性能, 常用于 LED 封装材料、绝缘材料及涂层材料等<sup>[1-2]</sup>。随着

白光 LED 的发展, 尤其是大功率 LED 的发展, 需要封装材料在保持可见光区高透明性的同时具有高耐紫外光及耐热性能, 以防止紫外光泄漏和抗紫外老

收稿日期: 2010-12-29

基金项目: 973 项目(2010CB734102); 上海市半导体照明专项资助项目(09DZ1141000)

作者简介: 黎学明(1967-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事光电功能材料研究, (E-mail) xuemingli@cqu.edu.cn。

通讯作者: 游波(1965-), 女, 复旦大学教授, 主要从事纳米及光电功能材料研究, (E-mail) youbo@fudan.edu.cn; 孙耀杰(1969-), 男, 复旦大学副教授, 主要从事光电及照明系统研究, (E-mail) yjsun@fudan.edu.cn。

化能力。但环氧树脂在高温及紫外光破坏下,短期内会有 30%~50% 的全光谱光输出衰减率。如何提高环氧树脂的耐热性能和耐紫外性能是 LED 封装材料的重要研究内容。Han 等<sup>[3]</sup>以氧化镁改性环氧树脂,通过溶胶-凝胶法合成有机-无机杂化复合树脂,得到耐水性好、在可见光区具有较高透过率的 OLED 封装材料。Liao 等<sup>[4]</sup>以真空镀膜方法,将氟化镁/硫化锌引入封装材料中,得到的 OLED 使用寿命和亮度都有所增加。

聚有机硅倍半氧烷具有优良的柔韧性、热稳定性,但与基材附着力差等缺陷限制了它的应用。聚有机硅倍半氧烷改性环氧树脂不但能提高材料的柔韧性,同时也可提高材料的热稳定性。Kim 等<sup>[5]</sup>以非水解溶胶-凝胶法合成了一种纳米有机-无机杂化树脂,铂催化交联成膜,得到透明、较高热稳定性的 LED 封装材料,可在 200 °C 下长期使用,膜的折射率为 1.56。Morita 等<sup>[6]</sup>以环氧硅氧烷单体和羟基封端聚丁二烯(GI-1000)采用阳离子聚合合成一种新型 LED 封装材料,降低了体系的玻璃化转变温度,封装的 LED 不会出现裂纹。但得到的环氧-有机硅复合材料通常是通过双组分高温加热实现树脂的固化交联,而长期高温加热易对 LED 芯片等造成伤害<sup>[7]</sup>。紫外光固化(UV 固化)技术相对热固化而言,具有固化速率快、能耗低、污染少等优点。关于 UV 固化获得高透明性聚有机硅倍半氧烷改性环氧树脂 LED 封装材料少见报道。

笔者自行合成带环氧基团聚有机硅倍半氧烷,

利用 UV 固化技术,将环氧聚有机硅倍半氧烷与环氧树脂原位杂化交联,制备具有优异光学、力学特性的环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料,研究了 UV 固化对环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜结构及性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

环氧树脂(EP,环氧当量为 205)购于美国 Dow 化学公司(Dow Chemical Company);正硅酸乙酯(TEOS)、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)、苯基三甲氧基硅烷(PTMS)购于美国 Dow Corning 公司;碘鎓盐阳离子光引发剂(IT)购于美国 Aldrich 公司;丙酮购于上海大合化学有限公司。

### 1.2 聚有机硅倍半氧烷(PSI)的制备

将 5 g 正硅酸乙酯、10 g PTMS、30 g 丙酮放入 250 mL 四颈瓶中,22 °C 下机械搅拌。将酸催化剂和 5 g 水溶于 15 g 丙酮,滴入四颈瓶中,搅拌 24 h,再加入 20 g KH-560,将 5 g 水溶于 15 g 丙酮滴入四颈瓶中,并加热至 60 °C 保温 24 h,得到带有环氧基团的聚有机硅倍半氧烷(PSI)。采用溶胶-凝胶法合成 PSI 时,在酸性条件下,烷氧基上的氧原子所带的正电荷远高于环氧基,所以亲核试剂优先进攻烷氧基,故在烷氧基过量的情况下,环氧基团不会发生酸催化开环<sup>[8]</sup>,PSI 为带有环氧基团的聚有机硅倍半氧烷,反应式如图 1 所示。

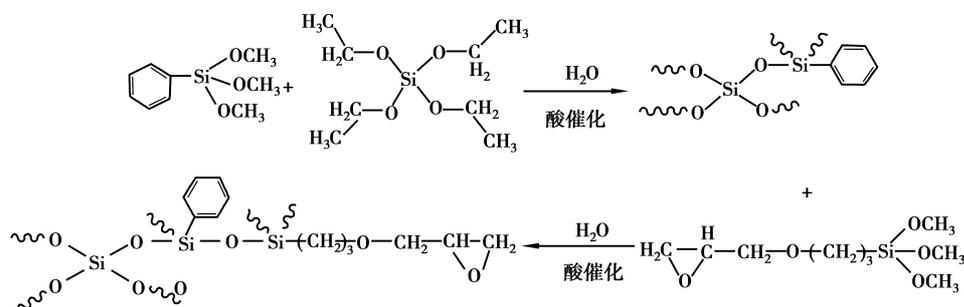


图 1 聚有机硅倍半氧烷的反应式

### 1.3 环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化材料的制备

将聚有机硅倍半氧烷(PSI)、环氧树脂(EP)、碘鎓盐阳离子光引发剂(IT)混合,搅拌至透明,涂覆在玻璃基材上紫外固化(UV)成膜,即为环氧/聚有机

硅倍半氧烷杂化材料(EP/PSI)。对比样品 PSI 膜及 EP 膜在同样条件 UV 固化。EP 和 PSI 的化学结构式分别如图 2、3 所示,<sup>13</sup>C-NMR 谱图中基团与化学位移的关系见表 1。

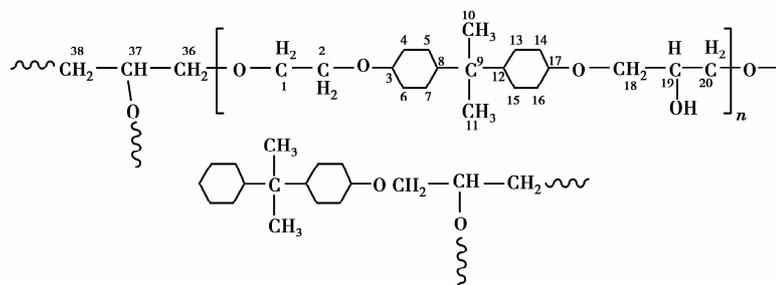


图 2 UV 固化后 EP 化学结构式

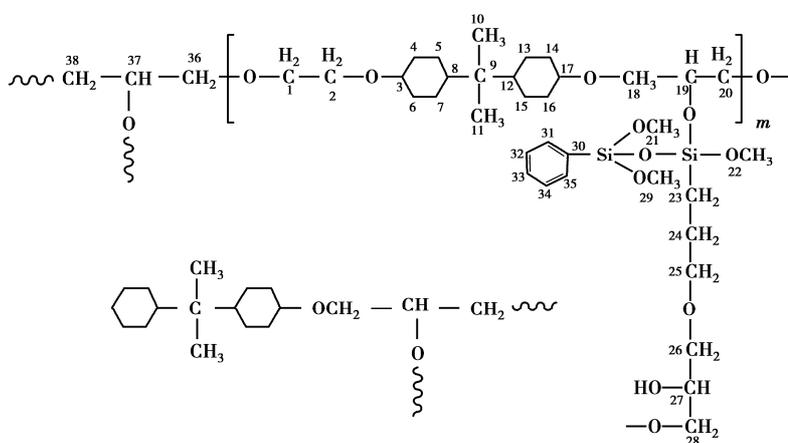


图 3 UV 固化后 EP/PSI 化学结构式

表 1  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图中基团与化学位移的关系

基团	化学位移	碳原子序号	基团	化学位移	碳原子序号
$-\text{O}-\text{CH}_2-$	71.5	1, 2, 18, 25-28, 36, 37	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$	21.1	5, 7, 13, 15
$=\text{C}-\text{O}$	79.2	3, 17	$-\text{O}-\text{CH}_3$	59.5	21, 22, 29
$=\text{C}-$	43.9	8, 12	$-\text{CH}-\text{O}-$	50.8	19
$-\text{C}-$	36.7	9	$\text{Si}-\text{C}-$	9.3	23, 30
$\text{O}-\text{CH}-\text{CH}-$	33.3	4, 6, 14, 16, 24, 38	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}$	129.8	31-35
$-\text{CH}_3$	25.1	10, 11			

#### 1.4 性能表征

电子扫描电镜(SEM)采用荷兰 Philips 公司的 Philips XL30 Apparatus 测试;紫外-可见光谱(UV-Vis)分析采用日本 Hitachi 公司的 U-4100

spectrophotometer 测试;热失重分析(TGA)采用美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris TGA 测试;核磁( $^{13}\text{C}$ -NMR, $^{29}\text{Si}$ -NMR)采用美国 Varian 公司的 Infinityplus 300WB 测试;红外光谱分析(FTIR):采

用美国 Nicolet Instruments 公司的 MAGNA-IR<sup>®</sup> 550 spectrometer 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化材料的结构表征

图 4 为 UV 固化后聚有机硅倍半氧烷(PSI)和环氧/聚有机硅倍半氧烷(EP/PSI)膜的<sup>29</sup>Si 核磁共振谱。按照不同化学环境,硅原子的核磁化学位移分为 Q、T、D、M 四族峰,D<sub>x</sub> 表示体系中一个硅原子连接有 2 个烷氧基(其中 x 个烷氧基发生了水解缩合),T<sub>x</sub> 表示体系中一个硅原子连接有 3 个烷氧基(其中 x 个烷氧基发生了水解缩合),Q<sub>x</sub> 表示体系中一个硅原子连接有 4 个烷氧基(其中 x 个烷氧基发生了水解缩合)<sup>[9]</sup>。聚有机硅倍半氧烷(PSI)分别有 T<sup>1</sup> 结构(δ = -56.7)、T<sup>2</sup> 结构(δ = 64.1)、T<sup>3</sup> 结构(δ = -78.1)、Q<sup>3</sup> 结构(δ = -100.6)、Q<sup>4</sup> 结构(δ = -109.4)<sup>[5,9]</sup>,其中 Q<sup>2</sup> 和 T<sup>2</sup> 的存在表明聚有机硅倍半氧烷中具有直链结构,而 Q<sup>3</sup>、Q<sup>4</sup> 和 T<sup>3</sup> 的存在则表明聚有机硅倍半氧烷中形成了笼状结构或者交联结构。对于环氧/聚有机硅倍半氧烷(EP/PSI),主要观察到 T<sup>1</sup> 结构(δ = -56)、T<sup>2</sup> 结构(δ = -64.1)、T<sup>3</sup> 结构(δ = -78.1),另外在 T<sup>1</sup> 和 T<sup>2</sup> 之间出现一个 δ = -60 结构峰,这应该是 EP/PSI 在 UV 固化过程中硅氧烷与环氧上的羟基缩合形成的 Si—O—C 结构所致,说明有机硅与环氧发生了原位化学交联反应。

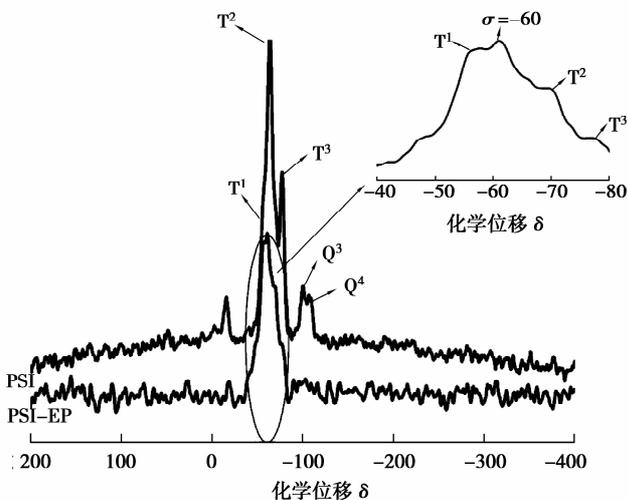


图 4 PSI 膜和 EP-PSI 膜的<sup>29</sup>Si-NMR 谱

图 5 为 UV 固化后环氧树脂(EP)和环氧/聚有机硅倍半氧烷膜(EP/PSI)的<sup>13</sup>C 核磁谱图。从图中

可以看出,纯 EP 膜的吸收峰在 EP-PSI 膜上都有出现。但在 EP-PSI 中,C—O 键(C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>25</sub>—C<sub>28</sub>)在 δ = 71.7 处的吸收峰相对 EP 的峰强和峰宽明显增强,说明该处发生了开环反应<sup>[11-12]</sup>。δ = 9.3 处为 Si—C 键(C<sub>23</sub>, C<sub>30</sub>)的吸收峰,δ = 59.5 处的吸收峰(C<sub>19</sub>)应该是聚有机硅倍半氧烷与环氧树脂的羟基缩合得到的 Si—O—C 峰,该峰表明聚有机硅倍半氧烷与环氧树脂通过化学键结合,不会产生相分离,这个结果与<sup>29</sup>Si-NMR 谱结论一致。相对于 EP 膜,EP-PSI 的核磁图谱中 δ = 129.1 处出现了明显的苯环吸收峰(C<sub>30</sub>—C<sub>35</sub>),是聚有机硅倍半氧烷中含有苯基<sup>[13-14]</sup>。

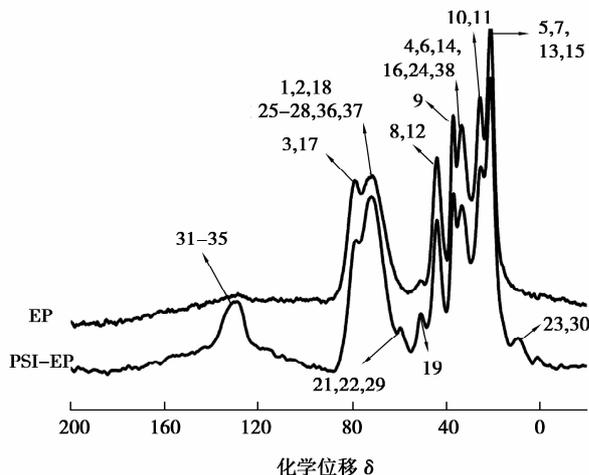


图 5 EP 膜和 EP-PSI 的<sup>13</sup>C 核磁谱图

图 6 为 EP-PSI 膜的截面及表面 SEM 照片,从图中可以看出,环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料没有相分离现象,说明聚有机硅倍半氧烷和环氧树脂原位杂化交联后由于形成化学键合作用,具有极好相容性。

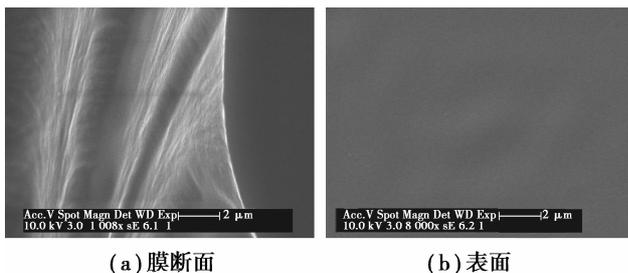


图 6 EP-PSI SEM 图

### 2.2 环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化材料的 UV 固化动力学

图 7 为环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料在

不同 UV 固化时间的红外光谱图。其中  $1\ 097\ \text{cm}^{-1}$  为 Si—O—Si 特征吸收峰<sup>[6]</sup>,  $910\ \text{cm}^{-1}$  处为环氧吸收特征峰, 随着 UV 固化反应的发生, 环氧树脂及聚有机硅倍半氧烷上的环氧基团开环聚合及交联杂化, 考察不同时间  $910\ \text{cm}^{-1}$  处环氧基团特征峰强度变化可以获得 UV 固化动力学信息。表 2 可以看出, 随着固化时间延长, 环氧基的吸收峰强度变弱, 未固化前,  $910\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰与  $1\ 097\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰面积比 ( $A_{910}/A_{1\ 097}$ ) 为  $9.92 \times 10^{-2}$ , 随着固化交联反应的完全,  $A_{910}/A_{1\ 097}$  迅速下降, 并在 90 s 后降至  $6.7 \times 10^{-3}$ , 继续延长固化时间,  $A_{910}/A_{1\ 097}$  基本不再变化, 表明杂化材料的交联固化反应基本完成。但反应时间延长至 540 s 仍然有微量的环氧基团存在, 这是因为阳离子 UV 光固化反应在链终止时仍然会产生新的活性中心, 并仍能与单体反应, 从而引发新的反应, 并最终实现完全交联固化。同时, 随着固化时间增加, 环氧吸收峰向低波数方向移动(从  $908\ \text{cm}^{-1}$  至  $905\ \text{cm}^{-1}$ ), 表明环氧基与硅羟基发生分子间缔合作用, 形成了缔合氢键过渡态结构, 使碘鎓盐容易与环氧发生阳离子聚合反应, 加速环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化材料的交联固化<sup>[15]</sup>。

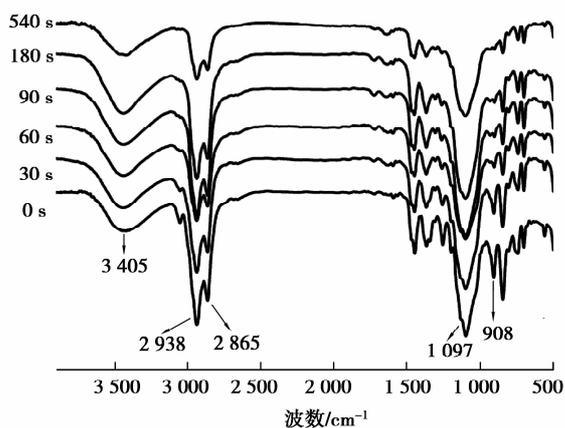


图 7 不同固化时间的 EP-PSI 膜的 FTIR 谱

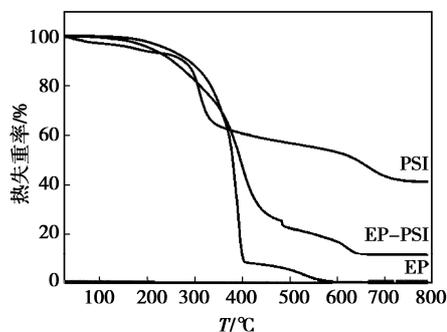
表 2 不同固化时间 EP-PSI 膜  $A_{910}/A_{1\ 097}$  峰面积比

固化时间/s	0	30	60	90	180	540
$(A_{910}/A_{1\ 097}) \times 10^3$	99.2	61.8	8.9	6.7	6.7	6.3

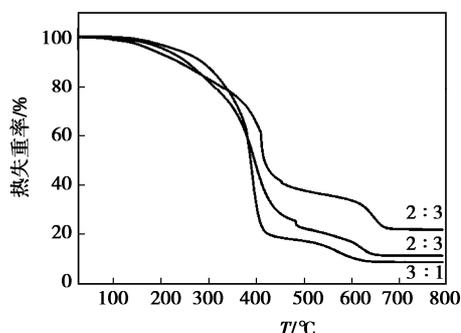
### 2.3 环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化材料的热稳定性

图 8(a) 为 EP-PSI 膜、EP 膜、PSI 膜的热失重曲线, 由图可以获得材料的热失重温度及相应热失重率。纯环氧树脂分解温度为  $390\ ^\circ\text{C}$ , 当热分解温度超过  $570\ ^\circ\text{C}$  时, 失重率为 100%。PSI 膜在  $310\ ^\circ\text{C}$  时

热失重率为 23%, PSI 膜的第 2 个热失重峰出现在  $670\ ^\circ\text{C}$ , 热失重率为 53%, 说明聚有机硅倍半氧烷具有较高热稳定性。EP-PSI 杂化膜 (EP 与 PSI 质量比为 2:1) 的热失重率为 91%, 说明 EP-PSI 膜的热稳定性比环氧树脂高。图 8(b) 为不同 PSI 用量对热稳定性的影响。随着 PSI 用量增加, 热分解温度提高, 热稳定性随之提高。这应该是聚有机硅倍半氧烷通过化学键与环氧树脂原位交联杂化, 将 Si—O 键穿插在环氧树脂中形成网状交联结构, 使杂化材料的热稳定性明显提高<sup>[14]</sup>。



(a) 不同膜材料



(b) 不同环氧/聚有机硅倍半氧烷比

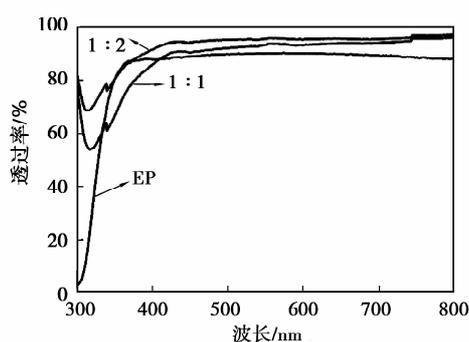
图 8 TGA 曲线

### 2.4 环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化材料的光学性能

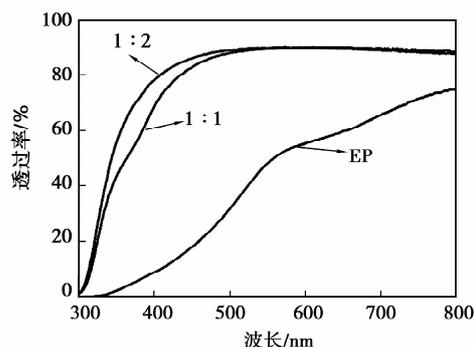
图 9(a) 为 UV 固化的环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜和纯环氧树脂膜的紫外-可见透射光谱, 在  $350 \sim 800\ \text{nm}$  区域, 环氧树脂膜的透光率为 87%, 但在低于  $350\ \text{nm}$  有一个大的吸收峰; 不同 EP/PSI 比例的环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜在  $450 \sim 800\ \text{nm}$  的可见光区域均具有 90% 以上透光率, 这也说明聚有机硅倍半氧烷与环氧树脂杂化后相容性好, 没有相分离。在小于  $450\ \text{nm}$  的紫外区, 由于环氧基对紫外光的吸收作用, 导致 EP/PSI 杂化膜透过率降低。随着聚有机硅倍半氧烷用量增加, 环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜在紫外区透过率增加, 这

是由于随着聚有机硅倍半氧烷用量增加,环氧基浓度降低,对紫外光吸收随之降低。图 9(b)为(a)经过 2 000 W 的紫外光辐照 1 h 老化反应后的紫外-可见透射光谱,从图中可以看出,纯环氧树脂膜紫外老化后透光率显著下降,而不同 EP/PSI 比例的环

氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜在 500~800 nm 的可见光区域仍保持 90% 以上透光率,随着 PSI 用量增加,EP/PSI 膜在紫外区域透光率降低较少,说明聚有机硅倍半氧烷的加入提高了环氧树脂的耐紫外屏蔽特性。



(a) UV固化后



(b) 2 000 w紫外光辐照1 h后的(a)

图 9 环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜的光学性能

### 3 结 论

笔者采用 UV 固化技术,将聚有机硅倍半氧烷和环氧树脂原位交联杂化,制备了具有高透光率、优良热稳定性和耐紫外老化、高韧性和高附着力的环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料。由本文研究可知,利用聚有机硅倍半氧烷含有的环氧基团与环氧树脂在阳离子光引发剂催化作用下,将聚有机硅倍半氧烷原位引入环氧树脂中,可以提高杂化材料的透光率、热稳定性、耐紫外老化和柔韧性,同时聚有机硅倍半氧烷可以促进杂化材料的固化交联反应。采用 UV 固化技术获得的环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料,固化交联速度快,不含胺类有毒固化剂,安全环保,可取代目前使用的高温固化环氧封装材料,用于 LED 封装、电子封装等光电行业。

#### 参考文献:

- [1] WILLIAMS O, LIU C, WEBB D P, et al. Epoxy adhesive behaviour on ceramic surfaces in commercial optoelectronic assemblies[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2010, 30(4):225-235.
- [2] LIU W S, WANG Z G, XIONG L, et al. Phosphorus-containing liquid cycloaliphatic epoxy resins for

reworkable environment-friendly electronic packaging materials[J]. *Polymer*, 2010, 51(21):4776-4783.

- [3] HAN Y C, JANG C, KIM K J, et al. The encapsulation of an organic light-emitting diode using organic-inorganic hybrid materials and MgO [J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(4):609-613.
- [4] LIAO Y J, YU F F, LONG L, et al. Low-cost and reliable thin film encapsulation for organic light emitting diodes using magnesium fluoride and zinc sulfide [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519 (7): 2344-2348.
- [5] KIM J S, YANG S C, BAE B S. Thermally stable transparent sol-gel based siloxane hybrid material with high refractive index for light emitting diode (LED) encapsulation[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(11): 3549-3555.
- [6] MORITA Y, TAJIMA S, SUZUKI H, et al. Cationic copolymerization of epoxy siloxane monomer with liquid poly-butadiene and its light emitting diode encapsulation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(3):1808-1813.

(下转第 122 页)

- ZHAO TIAN-HONG, WANG ZHONG-XIN, GU QIU-ZHI, et al. Synthesis and evaluation of anionic AM/AMPS copolymer [J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2006, 7(12): 21-24.
- [10] TIAN D, XIE H Q. Synthesis and flocculation characteristics of konjac glucomannan-g-polyacrylamide [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 61(3): 277-285.
- [11] 王中华, 杨小华. AMPS/DMAM/AM 共聚物钻井液降粘剂的合成与性能 [J]. *石油化工应用*, 2009, 28(2): 20-22.
- WANG ZHONG-HUA, YANG XIAO-HUA. Synthesis and properties of AMPS/DMAM/AM copolymer viscosity reducer for drilling fluid [J]. *Petrochemical Industry Application*, 2009, 28(2): 20-22.
- [12] 任绍梅. 合成条件对 AMPS 共聚物耐温抗盐性能的影响 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2007, 27(4): 1-4.
- REN SHAO-MEI. Influence of synthesis conditions to the heat-resistance and salt-tolerance properties of the AMPS copolymer [J]. *Journal of Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology*, 2007, 27(4): 1-4.
- [13] BOUHAMED H, BOUFI S, MAGNIN A. Alumina interaction with AMPS - MPEG copolymers produced by RAFT polymerization; stability and rheological behavior [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333(1): 209-220.
- [14] 国家技术监督局. GB/T 12005 聚丙烯酰胺分子量测定方法 [S]. 北京: 国家技术监督局, 1989.
- [15] AGARWAL M, SRINIVASAN R, MISHRA A. Synthesis of plantago psyllium mucilage grafted polyacrylamide and its flocculation efficiency in tannery and domestic wastewater [J]. *Journal of Polymer Research*, 2002, 9(1): 69-73.
- [16] 宋春雷, 安会勇, 张文德, 等. P(AM/AMPS/NVP) 降失水剂合成与耐温性能研究 [J]. *应用化工*, 2009, 38(9): 1254-1256.
- SONG CHUN-LEI, AN HUI-YONG, ZHANG WEN-DE, et al. Study on the synthesis and temperature-resistant of P(AM/AMPS/NVP) as filtrate reducer [J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(9): 1254-1256.
- (编辑 张 苹)
- 
- (上接第 117 页)
- [7] MORITA Y. Noncatalytic Curing of an epoxy siloxane monomer with 1, 2, 4-cyclohexanetricarboxylic anhydride: properties and light-emitting diode encapsulation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(4): 2301-2306.
- [8] 刑其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [9] KARRASCH A, WAWRZYN E, SCHARTEL B, et al. Solid-state NMR on thermal and fire residues of bisphenol A polycarbonate/silicone acrylate rubber/bisphenol A Bis (diphenyl-phosphate) (PC/SiR/BDP) and PC/SiR/BDP/zinc borate (PC/SiR/BDP/ZnB), Part II: the influence of SiR [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(12): 2534-2540.
- [10] LEE T M, MA C C M, HSU C W, et al. Syntheses of epoxy-bridged polyorganosiloxanes and the effects of terminated alkoxy silanes on cured thermal properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(6): 3491-3499.
- [11] SAXENA K, BISARIA C S, SAXENA A K. Studies on the synthesis and thermal properties of alkoxy silane-terminated organosilicone dendrimers [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2010, 24(3): 251-256.
- [12] YANG X, HUANG W, YU Y Z. Synthesis, characterization, and properties of silicone-epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 20(2): 1216-1224.
- [13] CHAKRABORTY R, SOUCEK M D. Synthesis of telechelic methacrylic siloxanes with cycloaliphatic substituents groups for UV-curable applications [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(10): 3326-3334.
- [14] 王德海. 紫外光固化材料理论与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [15] SELVARAJ M, MARUTHAN K, PALRAJ S, et al. Preparation and characterization of thermally stable epoxy-titanate coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 67(3): 339-347.
- (编辑 张 苹)