

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.04.007

有机硅化学改性环氧树脂的研究进展

刘胭芝^{1,2}, 李鸿岩², 费明², 刘宁¹

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要: 从硅油改性环氧树脂体系、硅烷偶联剂改性环氧树脂体系、硅树脂改性环氧树脂体系、硅橡胶改性环氧树脂体系 4 个方面综述了不同类型有机硅化学改性环氧树脂的已有研究情况, 并结合高分子改性材料的高性能化发展现状, 展望了有机硅改性环氧树脂的发展趋势。已有研究表明, 有机硅改性环氧树脂将向开发具有新型官能团的有机硅环氧树脂以及新型结构的有机硅环氧树脂方向发展。

关键词: 有机硅; 环氧树脂; 化学改性

中图分类号: TQ323.5; TQ324.2+1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-7100(2012)03-0031-07

Research Progress of Chemical Modification of Epoxy Resin with Organic Silicon

Liu Yanzhi^{1,2}, Li Hongyan², Fei Ming², Liu Ning¹

(1. College of Packaging & Materials, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Times New Material Technology Co. Ltd, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The research progress is reviewed on the chemical modification of epoxy resin with organic silicon in four aspects of silicone oil modified epoxy resin, silane coupling agent modified epoxy resin, silicone modified epoxy resin and silastic modified epoxy resin. Direction of research on organic silicon-modified epoxy resin is presented considering the high performance of polymer modified materials. Previous studies show that silicon-modified epoxy resin is developing in the direction of silicon-modified epoxy resin containing new function group and structure.

Key words: organic silicon; epoxy resin; chemical modification

0 引言

环氧树脂是聚合物基复合材料中应用最广的基体材料之一。它是一种热固性树脂, 具有优良的物理机械性能、黏结性能、电绝缘性能和化学稳定性。由于这些优异的性能及其使用工艺的灵活性, 使得环氧树脂被作为涂料、浇铸料、胶黏剂、层压材料、模压料, 以各种使用形式影响着国民经济的各个行业^[1-2]。但是, 环氧树脂固化成交联网络结构后, 存在着交联密度高、内应力大, 以及由于结构中的

羟基易吸水而引起的吸湿性大、尺寸稳定性差、柔韧性低、介电性能差等缺点^[3]。

有机硅树脂具有低温柔韧性、低表面能、热稳定性、耐候、憎水以及介电性等优点^[4]。因而, 用有机硅改性环氧树脂能提高环氧树脂的韧性、耐高温性、憎水性, 同时能降低环氧树脂的交联密度和内应力等。因此, 有机硅常被国内外科研工作者作为环氧树脂的改性剂, 以提高环氧树脂的性能, 从而满足树脂材料的高性能化需求^[5-6]。

收稿日期: 2012-04-23

作者简介: 刘胭芝(1989-), 女, 浙江瑞安人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为材料加工工程,

E-mail: floralew@foxmail.com

1 有机硅化学改性环氧树脂的类型

有机硅化学改性环氧树脂的改性机理, 主要是通过有机硅上的活性官能团, 如羟基^[7]、羧基、氨基^[8]、乙烯基^[9]等, 与环氧树脂中的环氧基或羟基等发生反应, 在环氧树脂中引入稳定且柔韧的有机硅链段, 从而提高环氧树脂的性能。目前, 主要采用硅油、硅烷偶联剂、硅橡胶、硅树脂 4 类有机硅材料对环氧树脂进行改性。

1.1 硅油改性环氧树脂体系

硅油是具有不同聚合度, 且呈链状结构的聚有机硅氧烷油状液体物, 其结构如图 1 所示。

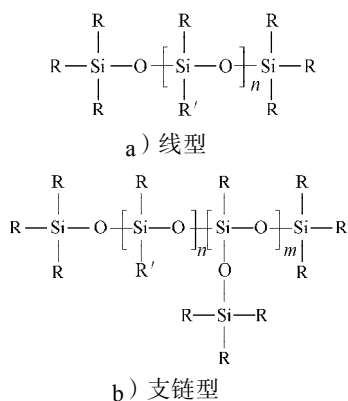


图 1 硅油的结构式

Fig. 1 Silicone oil structure

硅油分子链段中, 主链 Si—O—Si 键的键能很高, 赋予了其优良的耐热性能。其结构中的羟基以 σ 键与主链上的硅原子相结合, 从而增加了树脂结构中的自由空间体积; 分子中羟基上的氢原子与水的氢原子相互排斥, 使得水分子难以接近亲水的氧原子, 因而赋予了硅油良好的疏水性能^{[10]82-84}。且硅油在耐击穿电压、电火花及耐高压电弧性能上表现出了优良的性能。因而, 经硅油改性的环氧树脂, 主要具有较好的疏水性能、黏结性能、耐热和阻燃性能等优点。

黄月文等人^[11]以低分子量的含氢硅油与环氧树脂中的羟基缩合, 制备了有机硅改性环氧树脂。并采用非活性稀释剂对改性环氧树脂进行稀释, 制备了具有高渗透性能的环氧防腐胶。用含氢硅油改性环氧树脂, 一方面, 由于有机硅中的柔性硅氧链段向树脂表面迁移而形成的低表面能赋予了浆料显著的憎水性能; 另一方面, 有机硅中的硅氧链段小, 不会使树脂固化后出现表面渗油或者不干的现象, 从而保证了浆料的黏结性能。

刘伟区等人^[12]以甲基含氢硅油、烯丙基缩水甘油醚、含端反应性双键的有机硅烷偶联剂, 及含磷

活性物质, 经反应制得有机硅阻燃剂, 进而用其改性环氧树脂。环氧树脂中引入阻燃结构后, 由于该结构不易迁移和析出, 从而使环氧树脂达到良好和永久的阻燃效果, 可以此提高环氧树脂的热稳定性和成碳率。其研究表明, 在保持抗冲击强度基本不变的情况下, 将制备的有机硅阻燃剂改性环氧树脂和未改性环氧树脂进行对比, 改性后的环氧树脂具有更好的耐热性能和阻燃性能。

张斌等人^[13]采用氨基硅油改性双酚 A 型环氧树脂 E-44, 制备了新型高性能环氧灌浆材料。随着环氧灌浆材料中有机硅含量的增加, 制备的环氧灌浆材料的韧性明显提高, 当有机硅的质量分数增加到 20% 时, 其断裂伸长率达到了 75.66%, 比未改性的灌浆材料提高了 227.48%; 同时, 失重 5% 时的温度为 286 °C, 失重 50% 时的温度为 422 °C, 比未改性的灌浆材料提高了 36.2% 和 35.3%。这一结果表明, 在环氧树脂中引入一定量的有机硅分子, 会使得环氧树脂分子的热稳定性得到增强, 从而大大提高了改性后灌浆材料的耐热性能。

1.2 硅烷偶联剂改性环氧树脂体系

硅烷偶联剂是一类分子结构为 $Y-(CH_2)_n-SiX_3$ 的有机硅化合物, 其中, Y 是能和有机化合物反应的官能团, 如乙烯基、环氧基、氨基等; X 是水解性基团, 如烷氧基、乙酰氧基、卤素等。硅烷偶联剂改性环氧树脂时, 一端的有机反应性官能团能与环氧树脂中的环氧基团发生反应, 但是会因此而消耗其中的环氧基团, 降低树脂的交联密度, 因而影响材料的耐热性能; 另一端的水解性基团则能通过卤素和环氧分子链上的羟基反应, 生成 Si—O 键, 从而引入有机硅分子链段。用硅烷偶联剂改性环氧树脂的过程中, 可选用不同类型合适端基的硅烷偶联剂, 在避免消耗树脂中的环氧基的同时又能引入有机硅, 这样, 既增韧了环氧树脂, 又提高了树脂的耐热性、耐冲击性等其他性能^{[10]168-170}。

苏倩倩等人^[14]分别用物理改性法和化学改性法, 以二甲基二乙氧基硅烷 (dimethyldiethoxysilane, DMDDES) 改性双酚 A 型环氧树脂 E-44。其中, DMDDES 的烷氧基水解生成的羟基除发生交联反应外, 还与环氧树脂的羟基反应。其研究发现: 环氧树脂经化学改性后, 所得产物比经物理改性后的具有更优良的力学性能和耐热性能, 用 DMDDES 化学反应改性环氧树脂 (DMDDES 与树脂的质量比为 8:100) 后, 所得产物的拉伸强度达 63.13 MPa, 断裂伸长率达 11.68%, T_g 达 166.07 °C; 比未改性的纯环氧树脂分别提高了

28.99%, 4.94%和8.88%。

黎艳等人^[15]采用自制 α,ω -二氯聚二甲基硅氧烷(α,ω -dichloropolydimethyl siloxane, DPS)和 α -氯聚二甲基硅氧烷(α -chloropolydimethyl siloxane, CPS)改性普通双酚A环氧树脂(bisphenol A epoxy resins, BPAER)和四溴双酚A环氧树脂(tetrabromobisphenol A epoxyresin, TBBPAER)。以其为原料,制备了具有高韧性和高耐热性能,可用于电子封装的环氧基塑料。其研究发现:当 $m(\text{BPAER}):m(\text{DPS})=10:1$ 时,树脂固化物的冲击强度达 30.5 kJ/m^2 ,拉伸强度达 46.95 MPa ,断裂伸长率达 60.23% , T_g 达 $141.3\text{ }^\circ\text{C}$;分别比未改性的BPAER提高了 182.41% , 3.73% , 54.29% 以及 4.36% 。然而当 $m(\text{TBBPAER}):m(\text{CPS})=10:1$ 时,树脂固化物的冲击强度达 17.2 kJ/m^2 ,拉伸强度达 39.89 MPa ,断裂伸长率达 5.60% , T_g 达 $147.0\text{ }^\circ\text{C}$;分别比未改性的TBBPAER提高了 290.91% , 242.99% , 4.29% 及 5.68% 。

黎艳等^[16]相关研究人员还分别用三甲基氯硅烷(trimethylchlorosilane, TMS)和二甲基二氯硅烷(dimethyldichlorosilane, DMS),以及DMS与DPS的共混物,分别对双酚A环氧树脂(diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)进行改性,制备了可以用于电子封装的、更优质高效的环氧基材料。他们的研究表明:随着DMS用量的增加,树脂固化物的冲击强度、拉伸强度以及断裂伸长率都随之增加,当 $m(\text{DMS}):m(\text{EP})=5.7:100$ 时,树脂固化物的冲击强度达 20.2 kJ/m^2 ,断裂伸长率达 11.29% ,拉伸强度达 67.04 MPa , T_g 达 $167.98\text{ }^\circ\text{C}$,分别比未改性时的树脂提高了 10.5% , 5.35% , 45.9% 和 24% 。当 $m(\text{DMS}):m(\text{DPS}):m(\text{EP})=0.7:10:100$ 时,树脂固化物的冲击强度达 31.6 kJ/m^2 ,断裂伸长率达 81.68% ,分别比纯环氧树脂提高了 192.6% 和 75.6% 。

1.3 硅树脂改性环氧树脂体系

硅树脂是一类以Si—O—Si键为骨架,硅原子上连有有机基团的交联型半无机高聚物。将硅树脂引入环氧树脂的方法主要有:1)聚硅氧烷羟基与环氧树脂羟基间的脱醇反应;2)聚硅氧烷羟基与环氧树脂羟基间的脱水反应;3)聚硅氧烷羟基与环氧树脂环氧基间的开环反应^{[10]158-159}。硅树脂改性环氧树脂,能在两者间形成互穿的网络结构,从而改善两者的相容性,增强环氧树脂的耐热性能。

田军等人^[17]采用羟基封端的聚二甲基硅氧烷改性环氧树脂E-6101,制备了具有两相结构的有机硅,并以其改性环氧树脂。研究表明:羟基封端的聚二甲基硅氧烷与环氧树脂之间通过缩合反应,以

Si—O—C键相结合,有机硅分散相与基体环氧树脂间形成了互穿网络过渡层,因而改善了两者的相容性;共混物在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时的失重率为 43% ,失重率比未改性环氧树脂减少了 20% ,这一结果表明,改性环氧树脂的耐热性能得到了提高;共混物涂层的表面能较低,且附着力和柔韧性变化不大,因而可被用作一种疏水性防护涂层。

沈敏敏等人^[18]以苯基三甲氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷为原料,经水解合成了聚甲基苯基硅氧烷(poly methyl phenyl silicone, PMPS),并用其改性双酚A型环氧树脂E-20。其研究表明:当E-20与PMPS的质量比为 $7:3$ 时,树脂的玻璃化转变温度 T_g 达 $95.81\text{ }^\circ\text{C}$,改性树脂固化物的耐热性能明显提高。质量损失 50% 时,热分解温度 T_d 达 $476.54\text{ }^\circ\text{C}$,分别比改性前提高了 10.3% 和 13.9% 。同时,树脂还具有优良的涂膜性能和耐酸碱性能,可通过添加适当的耐高温颜/填料开发室温固化耐高温防腐涂料。

周宁琳等人^[19]以1,3-双(γ -氨基丙基)四甲基二硅氧烷为原料,制备了氨基封端的聚二甲基硅氧烷,并用嵌段共聚方法改性环氧树脂,合成了有机硅环氧树脂共聚物。其研究发现,在低含量聚二甲基硅氧烷改性体系中,随着环氧树脂分子量和质量百分含量的增加,共聚物的冲击强度和拉伸强度增大。在一定的分子量范围内,聚硅氧烷对环氧树脂有较好的增韧改性作用,且其共聚物的力学性能得到了改善。

1.4 硅橡胶改性环氧树脂体系

硅橡胶是一种呈线型结构的聚有机硅氧烷高聚物,其结构式如图2所示。其中,R一般是甲基,R'是烷基或羟基。硅橡胶最显著的性能是其高温稳定性,可在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中长期使用;且具有优异的低温柔顺性,在极低温度下也能保持弹性;而其电绝缘性主要表现为受温度、湿度和频率的影响较小^{[10]114-116}。利用硅橡胶改性环氧树脂,主要是增加环氧树脂的韧性。

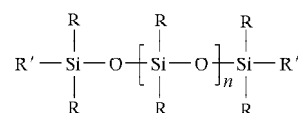


图2 硅橡胶的结构式

Fig. 2 Silicone rubber structure

吴蓁等人^[20]用端羟基硅橡胶、甲苯二异氰酸酯和催化剂,合成了端异氰酸酯硅橡胶,用其对环氧树脂进行改性,能增加环氧树脂的韧性。同时,通过环氧树脂上羟基与端异氰酸酯硅橡胶上的异氰酸酯基化学键合,增加了环氧树脂的拉伸强度。改性

环氧树脂与聚醚胺固化剂按 3:1 的质量比固化后, 树脂固化物的冲击强度和拉伸强度分别为 38.8 kJ/m^2 和 22.6 MPa , 与普通环氧树脂相比, 其固化物的冲击强度和拉伸强度均有了明显的提高。

曹有名等人^[21]用氨基封端的硅橡胶改性环氧树脂, 利用硅橡胶的分子结构中的氨基与环氧树脂中的环氧基团进行有机官能团间反应。增韧体的冲击强度测试结果表明, 在改性硅橡胶的加入量为 0~15 份的范围内, 改性后的产物的冲击强度随着改性硅橡胶加入量的增加而增大, 当其加入量达 15 份时, 产物的冲击强度可达 4.34 kJ/m^2 , 比未改性的环氧树脂增加了 20%。

尽管有机硅能改善环氧树脂的柔韧性、憎水性、耐候性、耐高温性、耐腐蚀性能及降低环氧树脂的内应力, 但由于有机硅与环氧树脂间的相容性较差, 会引起宏观相分离。虽然可通过官能团间的化学反应增加两者的相容性, 然而柔性的有机硅分子链段在放置和固化过程中, 会向表面迁移而引起相分离, 影响树脂的机械性能、耐热性能及其它性能^[11,22]。同时, 有机硅分子上的端基官能团如氨基、羟基、烷氧基与环氧树脂中的环氧基进行反应, 降低了固化产物的交联密度, 从而影响材料耐热性能的提高。因此, 目前科研工作者们需解决有机硅与环氧树脂间的相容性; 在提高环氧树脂柔韧性的同时, 不会降低树脂的耐热性能及其他重要性能等问题。

2 有机硅改性环氧树脂的发展趋势

随着科学技术的不断发展, 人们对树脂材料的功能性要求越来越高, 故有机硅改性环氧树脂未来的发展趋势将随着各材料的高性能要求方向发展。

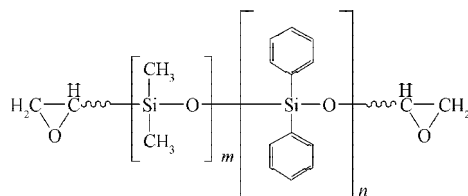
有机硅环氧树脂是一类含环氧基团和硅有机结构的聚合物, 其分子链段中的环氧基团可以参与反应。用有机硅环氧树脂改性环氧树脂, 既能增加其与环氧树脂之间的相容性, 避免了像其他有机硅向表面迁移而引起的相分离现象, 又能保证二者的固化速度相互匹配。以有机硅环氧树脂改性环氧树脂可获得具有高性能的新型官能团环氧树脂和新型结构环氧树脂。

2.1 新型官能团有机硅环氧树脂

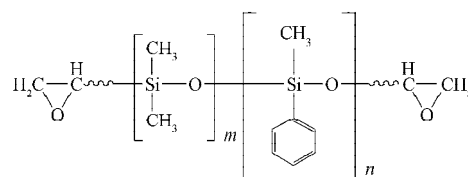
2.1.1 绝缘材料用有机硅环氧树脂

随着对绝缘材料的高性能化要求的加强, 绝缘材料需要具备更高的柔韧性、耐高温性、耐湿性以及内部低应力化, 而普通有机硅与环氧树脂间的相容性较差, 满足不了材料的高性能化要求。因此, 用

功能性有机硅改性环氧树脂, 特别是采用含环氧基的有机硅, 因其与环氧树脂的相容性好而备受功能材料研究者的关注。如金小林等人^[23]采用环氧基苯基硅油改性环氧树脂, 制备了有机硅环氧树脂胶黏剂, 并且用环氧基苯基硅油作为环氧树脂的增韧改性剂, 通过在环氧基硅油结构中引入苯基, 改善了有机硅与环氧树脂之间的相容性。同时, 由于柔韧硅氧链段和刚性苯基的共同作用, 提高了固化物的柔韧性和弯曲强度。其研究表明: 据热失重分析, 其起始热分解温度大于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 常态和 $155 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 介质损耗小于 2%, 室温下体积电阻率大于 $1017 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。这一结果表明, 所得产物的耐热性能和电绝缘性能优良, 尤其适用于电子材料的浇注封装和电气绝缘材料的制造。其所制得的环氧基苯基硅油的结构式如图 3 所示。



a) 含双苯基的环氧基硅油



b) 含一个苯基的环氧基硅油

图 3 环氧基苯基硅油的结构式

Fig. 3 Silicone oil containing epoxy and phenyl group

2.1.2 光学半导体封装材料用有机硅环氧树脂

随着人们对光学半导体封装材料的透明性、耐开裂性、表面无残留黏性以及安装可靠性等性能要求的提高, 仅仅使用由双酚 A 环氧树脂或者脂环族环氧树脂与酸酐类固化剂得到的树脂组合物, 已不能够满足现阶段的使用要求。因此, 利用具有特殊官能团的有机硅环氧树脂改性环氧树脂, 从而得到具有如上优异性能的功能性树脂材料, 成为材料研究者的研发热点。

如相宫拓司等人^[24]以一分子中至少有 2 个环氧官能团或氧杂环丁烷基的有机聚硅倍半硅氧烷树脂和至少有 2 个环氧官能团的环氧树脂为原料, 制备了环氧-有机硅混合树脂组合物。其研究表明: 所制得的环氧树脂对发光半导体元件具有优良的密封保护性能。

黄伟等人^[25]以有机硅环氧树脂、其他环氧树脂、催化剂等为原料,发明了一种耐紫外和高温老化的有机硅环氧树脂组合物,其结构式如图4所示,有机硅环氧树脂组合物1中, R_1 是 CH_3 或 C_2H_5 ; R_2 是 C_aH_{2a} , $a \geq 2$; 组合物2中, R_3 和 R_4 是 H , CH_3 或 C_2H_5 ; Re 是 CH_3 或 Cyclopentane ring , 其中 R_2 是 C_aH_{2a} , $a \geq 2$; $m+n=4$, $m=0\sim 2$; $m_1=0\sim 50$; $n_1=0\sim 50$ 。

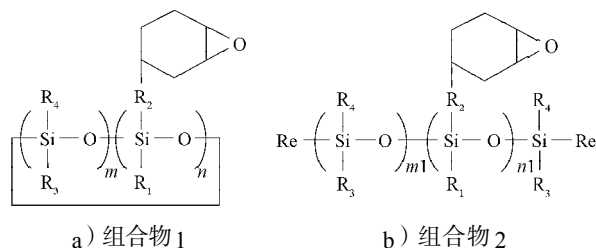


图4 有机硅环氧树脂组合物的结构式

Fig. 4 Silicon/EP composition

黄伟等人^[25]制备的有机硅环氧树脂组合物克服了现有环氧树脂封装材料的缺陷。其研究表明:该组合物具有优良的光学透明性、工艺性及力学性能。尤其适用于作为发光二极管(light emitting diode, LED)的封装材料和光学胶黏剂。

2.2 新型结构有机硅环氧树脂

2.2.1 无溶剂绝缘漆有机硅环氧树脂

无溶剂绝缘漆虽然没有有机溶剂对环境造成的污染,但是由于活性稀释剂的加入,使得其在固化过程中仍有较大的挥发性和污染性。因此,出于对环境保护和满足实际使用的要求,开发低挥发无活性稀释剂的无溶剂型环氧树脂成为其未来的发展趋势。如张道洪等人^[26]制备了一种具新型结构的硅骨架超支化环氧树脂,并以其合成了耐高温的无溶剂绝缘漆。其研究表明:该不含活性稀释剂的耐高温无溶剂绝缘漆具有优良的介电性能和耐高温性能,且其制备工艺较简单,原材料成本较低廉,环境污染较小。所制得的硅骨架超支化环氧树脂的结构式见图5,其中:

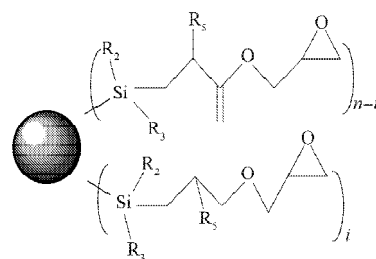
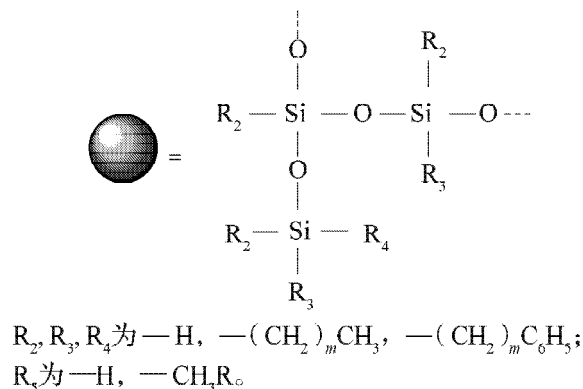


图5 硅骨架超支化环氧树脂的结构式

Fig. 5 Silicon skeleton hyperbranched epoxy resin

2.2.2 倍半硅氧烷

倍半硅氧烷分子由 $Si-O-Si$ 键无机内核及有机基团的外围结构组成,三维结构尺寸在 $1\sim 3$ nm 范围内,是一种新型的有机-无机纳米杂化材料,其通式为 $(RSiO_{1.5})_n$, (其中 $n=2,6,8,\dots$)^[27]。POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) 改性环氧树脂,尤其是 POSS 通过化学键与环氧树脂作用,主要是通过 POSS 之间以及 POSS 及 POSS 与环氧树脂之间的相互作用,能提高倍半硅氧烷改性环氧树脂的热性能及机械性能^[28]。Jiehmig huang 等人^[29]以八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷 ($HMe_2SiOSiO_{1.5}$)₈ 为原料,制备了八聚(二甲基硅氧烷缩水甘油醚丙基)倍半硅氧烷(其结构式见图6),并以其改性环氧树脂,随着 POSS 含量的增加,体系的玻璃化温度随之增加,且失重率为 5% 时,热分解温度也随着 POSS 含量的增加而提高。该研究表明:POSS 改性环氧树脂能使树脂的热稳定性明显提高。

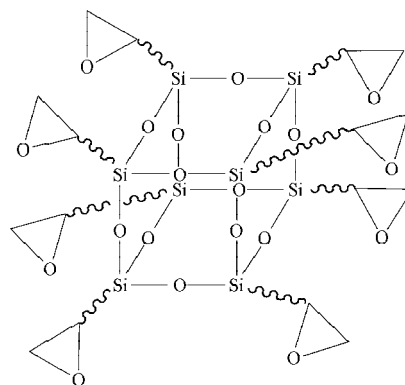


图6 含环氧基的笼型倍半硅氧烷的结构式

Fig. 6 Epoxy-containing POSS

3 结语

用有机硅改善环氧树脂,可降低环氧树脂的内应力,提高环氧树脂的柔韧性以及耐高温性能等,然而有机硅与树脂之间的相容性较差,会引起宏观相分离;同时,有机硅结构中的端基官能团如羟基、氨基、羧基和烷氧基与环氧树脂中的环氧基进行反应,

使得固化产物交联密度降低。用含环氧基的有机硅环氧树脂改性环氧树脂,既可增加两者之间的相容性,又可通过交联网络结构的改变,提高有机硅改性环氧体系的柔韧性以及耐热性能。

随着对有机硅化学改性环氧树脂研究的不断深入,以及对结构胶黏剂材料、半导体封装材料、纤维强化材料、层压板、集成电路等材料高性能化的需求,对环氧树脂的耐热性、介电性以及力学性能提出了更高的要求,开发具有新型官能团的有机硅环氧树脂以及新型结构的有机硅环氧树脂是其未来的发展趋势。

参考文献:

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 3-7.
Wang Dezhong. Production and Application of Epoxy Resin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 3-7.
- [2] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 3-5.
Sun Manling. Principle and Technology of Epoxy Resin [M]. Beijing: Machine Press, 2002: 3-5.
- [3] 储九荣. 有机硅高聚物改性环氧树脂的方法与机理[J]. 高分子通报, 1996(2): 66-72.
Chu Jiurong. Methods and Mechanisms of Epoxy Resin Modified by Polysiloxane[J]. Polymer Bulletin, 1996(2): 66-72.
- [4] 罗运军, 桂红星. 有机硅树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 132-147.
Luo Yunjun, Gui Hongxing. The Epoxy Resin and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 132-147.
- [5] 洪晓斌, 谢凯, 盘毅, 等. 有机硅改性环氧树脂研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(10): 44-48.
Hong Xiaobin, Xie Kai, Pan Yi, et al. Research Progress of Organic Silicon-Modified Epoxy Resin[J]. Materials Review, 2005, 19(10): 44-48.
- [6] 戴李宗, 傅暄, 洪满水. 有机硅高聚物改性环氧树脂新进展[J]. 热固性树脂, 1996(1): 44-49.
Dai Lizong, Fu Xuan, Hong Manshui. Modification of Epoxy Resin with Polysiloxane[J]. Thermosetting Resin, 1996(1): 44-49.
- [7] Lin S T, Huang S K. Thermal Degradation Study of Siloxane-DGEBA Epoxy Copolymers[J]. European Polymer Journal, 1997, 33(3): 365-373.
- [8] 丁莉, 王贵友, 胡春圃, 等. 有机硅聚合物共混改性环氧树脂水分散液的制备、表征及成膜后的性能[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2005, 31(6): 747-751.
Ding Li, Wang Guiyou, Hu Chunpu, et al. Preparation and Characterization of Polysiloxane Modified Epoxy Resin Aqueous Dispersions of Their Films[J]. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2005, 31(6): 747-751.
- [9] Gonzalez M, Kadlec P, Stepanek P, et al. Crosslinking of Epoxy-Polysiloxane System by Reactive Blending[J]. Polymer, 2004, 45(16): 5533-5541.
- [10] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
Zhou Ninglin. Introduction to Silicon Polymer[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [11] 黄月文, 刘伟区. 高渗透有机硅改性环氧防腐胶的研制与应用[J]. 化学建材, 2007, 23(3): 35-37.
Huang Yuewen, Liu Weiqu. Development and Application of Anticorrosive Epoxy Adhesive Modified with Highly Permeable Silicon[J]. Chemical Materials for Construction, 2007, 23(3): 35-37.
- [12] 刘伟区, 侯孟华. 一种含磷和环氧基的有机硅阻燃剂及其制备方法: 中国, 200510035696.2[P]. 2006-01-25.
Liu Weiqu, Hou Menghua. A Phosphorus and Epoxy-Containing Silicon Flame Retardants and Preparation Methods: CN, 200510035696.2[P]. 2006-01-25.
- [13] 张斌, 刘伟区. 新型高性能环氧化学灌浆材料[J]. 化工新型材料, 2001, 29(11): 27-29.
Zhang Bin, Liu Weiqu. A Novel High Property Epoxy Resin Grouting Material[J]. New Chemical Materials, 2001, 29(11): 27-29.
- [14] 苏倩倩, 刘伟区, 王文荣, 等. 二甲基二乙氧基硅烷改性环氧树脂的研究[J]. 化学建材, 2008, 24(5): 23-25.
Sun Qianqian, Liu Weiqu, Wang Wenrong, et al. Investigation on Epoxy Resin Modified by Diethoxydimethylsilane[J]. Chemical Materials for Construction, 2008, 24(5): 23-25.
- [15] 黎艳, 刘伟区, 宣宜宁. 电子封装用环氧树脂的增韧和提高耐热性研究[J]. 精细化工, 2004, 21(增刊1): 82-85.
Li Yan, Liu Weiqu, Xuan Yining. Investigation on the Improvement of Toughness and Thermal Resistance of the Epoxy Resin Using for Electronic Packaging[J]. Fine Chemicals, 2004, 21(S1): 82-85.
- [16] 黎艳, 刘伟区, 宣宜宁. 含氯硅烷/聚硅氧烷改性环氧树脂[J]. 应用化学, 2005, 22(2): 176-179.
Li Yan, Liu Weiqu, Xuan Yining. Epoxy Resin Modified by Chloric Silane/Polysiloxane[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22(2): 176-179.
- [17] 田军, 薛群基. 端羟基聚二甲基硅氧烷改性环氧树脂[J]. 材料研究学报, 1997, 11(2): 209-211.
Tian Jun, Xue Qunji. Epoxy Resin Modified by Polydimethylsiloxane[J]. Chinese Journal of Material Research, 1997, 11(2): 209-211.
- [18] 沈敏敏, 李因文, 马一静, 等. 聚苯基甲氧硅烷及其改

- 性环氧树脂的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(1): 22-25.
- Shen Minmin, Li Yinwen, Ma Yijing, et al. Synthesis of Polyphenylmethoxy Silicone Modified Epoxy Resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(1): 22-25.
- [19] 周宁琳, 周红, 夏小仙, 等. 有机硅改性环氧树脂: I [J]. 热固性树脂, 1996(3): 25-26, 30.
- Zhou Ninglin, Zhou Hong, Xia Xiaoxian, et al. Organosilicon Modified Epoxy Resin: I[J]. Thermosetting Resin, 1996(3): 25-26, 30.
- [20] 吴 蓁, 孙揭阳. 一种端异氰酸酯硅橡胶改性环氧树脂及其制备方法: 中国, 200910054081.2[P]. 2009-06-29.
- Wu Zhen, Sun Jieyang. A Isocyanate Terminated Silicon Rubber Modified Epoxy Resin and Preparation Methods: CN, 200910054081.2[P]. 2009-06-29.
- [21] 曹有名, 孙 军. 分子设计改性硅橡胶及增韧环氧树脂 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 101-104.
- Cao Youming, Sun Jun. Toughening Epoxy Resins by the Modified Silicon Rubber[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2001, 17(6): 101-104.
- [22] Sung P H, Lin C Y. Polysiloxane Modified Epoxy Polymer Networks-I. Graft Interpenetrating Polymer Networks[J]. European Polymer Journal, 1997, 33(6): 903-906.
- [23] 金小林, 江平开, 韦 平, 等. 一种环氧树脂胶粘剂的制备方法: 中国, 200710171890.2[P]. 2008-05-28.
- Jin Xiaolin, Jiang Pingkai, Wei Ping, et al. Preparation of an Epoxy Adhesive: CN, 200710171890.2[P]. 2008-05-28.
- [24] 相宫拓司, 儿玉欣也, 清水久司, 等. 环氧-有机硅混合树脂组合物及发光半导体装置: 中国, 200710111843.9[P]. 2007-06-15.
- Takuji Aimiya, Kinya Kodama, Hisashi Shimizu, et al. EP/Silicon Mixed Resin and Light-Emitting Semiconductor Devices: CN, 200710111843.9[P]. 2007-06-15.
- [25] 黄 伟, 余云照, 袁有学. 耐紫外和高温老化的有机硅环氧树脂组合物: 中国, 200510130312.5[P]. 2007-06-13.
- Huang Wei, Yu Yunzhao, Yuan Youxue. UV Resistance and High Temperature Aging of Silicon/Epoxy Resin Composition: CN, 200510130312.5[P]. 2007-06-13.
- [26] 张道洪, 王 晶, 周继亮, 等. 硅骨架超支化环氧树脂及其制备方法和以其组成的耐高温无溶剂绝缘漆: 中国, 200910062871.5[P]. 2009-12-02.
- Zhang Daohong, Wang Jing, Zhou Jiliang, et al. Hyperbranched Epoxy and Preparation Method of Silicon Skeleton and High Temperature Solvent-Free Insulating Paint: CN, 200910062871.5[P]. 2009-12-02.
- [27] Gao Jungang, Kong Dejuan, Li Shurong. Nonisothermal Curing Behavior and Kinetics of Epoxy Resin/3-Glycidylpropyl-POSS with MeTHPA[J]. Polymer Composites, 2010, 31(1): 60-67.
- [28] 王政芳, 刘伟区, 马松琪, 等. 倍半硅氧烷改性环氧树脂的研究进展[J]. 广州化学, 2009, 34(3): 41-48.
- Wang Zhengfang, Liu Weiqu, Ma Songqi, et al. Progresses on Epoxy Resin Modified by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane[J]. Guangzhou Chemistry, 2009, 34(3): 41-48.
- [29] Huang Jieming, Huang Huiju, Wang Yuxiang, et al. Preparation and Characterization of Epoxy/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Hybrid Nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009, 47(19): 1927-1934.

(责任编辑: 廖友媛)

