

无机纳米材料协同增强聚合物基复合材料的研究进展

罗海强 余传柏* 高朋 王亮 赵鹏 饶文辉

(桂林理工大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

摘要 无机纳米材料由于其独特的结构,因而具有优异的物理化学性质,采用无机纳米材料增强聚合物材料,对聚合物基复合材料的力学性能、热性能和电性能等会有明显的提高,但单一无机纳米材料对聚合物性能的提升具有一定的局限性,且可能会同时引起其他性能下降。因此,使用两种或两种以上无机纳米材料对聚合物进行改性研究,从而达到协同增强的目的,是目前研究的热点。对近年来无机纳米材料协同增强聚合物基复合材料的研究进行概述,并对无机纳米材料协同作用方式进行归类总结。同时,对无机纳米材料协同增强热塑性和热固性树脂的研究进行了分析,并展望了无机纳米材料协同增强聚合物基复合材料的发展前景。

关键词 无机纳米材料, 聚合物基复合材料, 协同增强

Advance in polymer matrix composite synergistically enhanced by inorganic nanomaterial

Luo Haiqiang Yu Chuanbai Gao Peng Wang Liang Zhao Peng Rao Wenhui

(Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract Inorganic nanomaterials have excellent physicochemical properties because of their unique structures. The mechanical, thermal and electrical properties of polymers matrix composites can be significantly improved by reinforcing with inorganic nanomaterials. However, the inorganic nanomaterials with one component have some limitations on the improvement of polymer properties. Furthermore, it may also cause degradation of other performance. Therefore, it is the current research hotspot to use inorganic nanomaterials with two or more components to modify the polymers for achieving the purpose of synergistic enhancement. The recent researches on polymer matrix composites synergistically enhanced by inorganic nanomaterials were reviewed, and the synergistic action modes of inorganic nanomaterials were classified. Meanwhile, the researches on thermoplastic and thermosetting resins synergistically enhanced by inorganic nanoparticles were analyzed. Finally, the development prospects of polymer matrix composites synergistically enhanced by inorganic nanomaterials were prospected.

Key words inorganic nanomaterial, polymer matrix composite, synergistic enhancement

无机纳米材料具有晶型规整、刚性大、比表面积大、高耐热性和高耐烧蚀性等特点,因此被广泛应用于聚合物基复合材料、金属材料 and 无机非金属材料等领域,尤其对聚合物的刚性、韧性、导电性、介电性、阻燃性和导热性等具有明显的提升效果,从而引起了人们的广泛关注^[1]。利用不同无机纳米材料的绝缘、导热、耐热和阻燃等特性,通过两种或两种以上无机纳米材料协调增强,可赋予聚合物基复合材

料更优异的综合性能^[2-14]。笔者对聚合物基纳米复合材料常见无机纳米材料协同作用方式,不同聚合物基纳米复合材料的协同增强效果进行综述。

1 无机纳米材料协同作用方式

在聚合物基体中引入一些特定的无机纳米材料(如高导热、耐烧蚀和导电性^[15]等),可以提高聚合物基复合材料相应的物理化学性能。由于单一的无

基金项目:国家自然科学基金(51563004);广西自然科学基金(2014GXNSFAA0118313)

作者简介:罗海强(1993-),男,硕士,主要研究方向为环氧树脂复合材料的制备及应用。

联系人:余传柏,博士,教授,主要研究方向为聚合物基复合材料制备。

机纳米材料对聚合物增强具有局限性,因此运用多种无机纳米材料对聚合物进行协同改性,是目前制备聚合物基纳米复合材料的常见方法。其中,在聚合物基体中多种无机纳米材料具有不同的作用方式,主要可分为以下3种方法:(1)混合粒子增强,多种无机纳米材料混合分散于聚合物基体中,通过发挥无机纳米材料各自的导电、绝缘、阻燃等特性,协同增强聚合物基材料;(2)复合粒子增强,将多种粒子利用氢键、共价键等分子间或分子内相互作用力,形成复合粒子,通过发挥各种无机纳米材料的优点,协同增强聚合物基复合材料;(3)杂化粒子增强,主要是利用溶胶-凝胶、电镀等方法,构筑密集型、层状和三维网络等杂化粒子结构,并通过发挥无机杂化粒子耐磨、耐疲劳、耐化学腐蚀等特性,对聚合物进行协同增强。

1.1 混合粒子增强

将多种无机纳米材料同时或分别加入到聚合物基体中,制得聚合物基纳米复合材料,并通过无机纳米材料表现出刚性、导热性和阻燃性等特性,对聚合物进行协同增强。混合粒子对聚合物性能的增强方法主要有直接分散法和多层交替法。

1.1.1 直接分散法

将多种无机纳米材料简单分散在聚合物基体中,通过发挥无机纳米材料高热导率、刚性等性能,提高聚合物基复合材料的导热性、韧性等性能^[16-17]。Chung等^[18]将片状氮化硼作为导热桥梁,球型氧化铝作为高导热点分散在聚二甲基硅氧烷基体中,构筑互连导热通道,其导热系数高达 $3.6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,与单一无机纳米材料导热系数相比提高了一倍,达到了协同提升的目的。混合粒子直接分散对聚合物的导热、导电等性能具有一定的提升,但存在用料多、易团聚等缺点。

1.1.2 多层交替法

先将多种无机纳米材料分别加入到聚合物基体中,以层层交替叠加的方法,制备多层交替聚合物基复合材料,并通过发挥各层导热、绝缘与导电等性能,使聚合物基复合材料表现出导热绝缘、导电导热性、导热阻燃性等多功能性^[19]。Zhang等^[20]通过微纳挤出成型技术和层间压迫作用相结合的方法,制备出石墨烯/碳纳米管与高密度聚乙烯为导热导电层,氮化硼与高密度聚乙烯为导热绝缘层的多层交替高导热和导电材料。利用多层交替法制备出的聚合物基纳米复合材料具有多功能性、高取向度等优点。但多层交替的制备方法可能存在着工艺复杂、

制备周期较长等问题。

无机纳米材料混合分散增强聚合物,在制备方法上具有加工简单、成本低和产率高等优点,被广泛应用于产业化研究。但多层交替法具有可设计性、可调控性等优点,是制备高性能聚合物基纳米复合材料的发展趋势。

1.2 复合粒子增强

将一维、二维和三维结构的无机纳米材料通过共价键或氢键链接,制备出具有多个维度的无机复合粒子,并通过发挥不同维度无机纳米材料的绝缘、导热、刚性等性能,协同增强聚合物基复合材料^[21]。

Xu等^[22]通过化学改性法制备出共价链接的碳纳米管与炭黑(CNT-CB)复合粒子,在聚丙烯基体中CNT-CB以炭黑为高导热点,CNT为导热通道,协同提升聚丙烯的导热性能。Akhtar等^[23]利用3-氨基丙基三乙氧基硅烷和3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷分别对球型氧化铝和氧化石墨烯(GO)进行表面改性,再通过环氧开环使改性GO与改性氧化铝发生共价链接,制备出具有共价键的球型氧化铝和GO复合粒子,并将其与片状石墨烯共同加入到环氧树脂体系中,由于GO的存在,降低了氧化铝与片状石墨烯的界面能,增大了氧化铝与片状石墨烯的接触,提高了环氧树脂导热通道的传热效率。

通过共价键或氢键构筑多维度无机纳米复合粒子,使复合粒子在聚合物基体中具有更好的三维网络结构,进而提升聚合物基复合材料的导热性、导电性等性能。但无机复合粒子在制备过程中具有产率低、工艺复杂、产物不均一等缺点,限制了其发展。

1.3 杂化粒子增强

通过电镀法和溶胶-凝胶法等方法,以某种无机纳米材料为模板设计具有不同结构的无机层,通过发挥杂化粒子模板层和无机层的绝缘性、导热性、阻燃性等性能,协同增强聚合物基复合材料。

1.3.1 电镀法

采用电镀法在模板无机纳米材料表面形成导电层,制备出具有优异导电性能的无机杂化粒子,同时发挥模板粒子的阻燃性、导热性、刚性等性能,协同增强聚合物基复合材料。Nadeem等^[24]通过电镀沉积法制备出镀铜氧化铝导电无机杂化粒子,并将其加入到聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯复合材料中,当镀铜氧化铝填充质量达到21%时,表现出了优异的导电行为,而氧化铝的杨氏模量与纯聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯提升了39.4%。电镀法制备杂化粒子具有可控性高、工艺简单等优点,对聚

合物基复合材料的导电性能具有很好的提升,但电镀法存在着环境不友好、能耗高、成本高等缺点。

1.3.2 溶胶-凝胶法

通过溶胶-凝胶法在模板无机纳米材料表面形成纳米或微米的无机层,并通过发挥模板层和无机层的高介电性、高热导性和高阻抗等特性对聚合物基体进行协同增强。Liu 等^[25]通过溶胶-凝胶法在石墨烯(rGO)表面形成大孔介孔二氧化硅($mSiO_2$)层,随着反应的进行形成具有夹心式结构的 $rGO-mSiO_2$ 无机杂化粒子,并将其用于提高丁苯橡胶的导热性能。在丁苯橡胶基体中,通过发挥 $mSiO_2$ 的大孔性,增加 $rGO-mSiO_2$ 与丁苯橡胶的界面相容性,从而增大 $rGO-mSiO_2$ 在丁苯橡胶中的分散性,增大了 $rGO-mSiO_2$ 对丁苯橡胶导热性能的提升。

通过溶胶-凝胶法制备杂化粒子具有可调微观结构、均一性高和工艺简单等优点,但杂化粒子的制备存在产率低、反应周期长等不足。

2 无机纳米材料协同增强聚合物基复合材料

2.1 无机纳米材料协同增强热塑性聚合物

通过熔融共混、原位聚合等方法将多种无机纳米材料引入到热塑性聚合物中,并通过发挥出无机纳米材料的刚性、导热性、阻燃性和导电性等性能,以提高聚合物基复合材料的力学性能、热性能和电性能等。

2.1.1 聚乙烯(PE)

将“齐格勒-纳塔”引发剂负载在复合粒子或杂化粒子表面,引发乙烯单体发生聚合反应,得到具有更好界面相容性的 PE 复合材料^[26]。Zhang 等^[27]通过改性 GO-氧化镁(DOA-GO)复合粒子负载“齐格勒-纳塔”引发剂,引发 PE 单体发生聚合反应。其中,由于聚合反应在其表面发生反应,减少了 DOA-GO 与 PE 的界面能,增加了 DOA-GO 与 PE 的界面相容性,促进了 DOA-GO 在 PE 中的分散性,增大了 DOA-GO 对 PE 力学性能的提升效果。

2.1.2 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)

PMMA 因其具有优良的化学稳定性、耐候性、性价比高等优点,被广泛运用于人们的生产生活中。但纯 PMMA 却存在易燃和抗冲击性弱等特点,限制了其在复杂环境中的应用。Huang 等^[28]通过插层法使甲基丙烯酸在含有阻燃剂(IFR)和石墨烯的层状双氢氧化物碳酸盐(LDHs)的混合粒子中发生聚合反应,当发生燃烧时,石墨烯与 LDHs 通过协同作用形成致密碳层,防止 PMMA 进一步燃烧,从

而达到了阻燃的目的。

2.1.3 聚丙烯(PP)

PP 拥有结晶度高、稳定性好、耐腐蚀和冲击强度高优点,但却具有易老化和易燃等不足,因此需要进行改性处理。Xia 等^[29]通过静电组装法使硅镁土(ATT)纳米棒附着在石墨烯纳米片上,通过 ATT 的刚性层抑制石墨烯发生卷曲,协同增加 PP 摩擦性能。Wang 等^[30]通过物理附着法将 GO 附着在短碳纤维(SCF)表面,提高 GO 在 PP 中的分散性,加大了 GO 对 PP 力学性能的提升。结果表明,与 GO 改性 PP 相比,GO-SCF 杂化粒子协同增强 PE,其弯曲强度、冲击强度和拉伸强度,分别提高了 32.76%、31.07%和 94.08%。

无机纳米粒子协同增强热塑性聚合物,具有效果明显、性能多样、低成本等优点,但杂化粒子对热塑性聚合物协同增强,存在制备周期长和成本高的缺点。

2.2 无机纳米材料协同增强热固性聚合物

2.2.1 环氧树脂(EP)

EP 具有收缩率小、粘附性好、绝缘性好、耐化学稳定性强和易成型等优点,在电子电器、电机封装和板材粘结等领域都有较广泛的应用。但纯 EP 却存在易燃、性脆、导热性和耐候性差等问题^[31]。Li 等^[6]采用溶胶-凝胶法使石墨烯表面形成密集型 SiO_2 阻燃层,通过双层阻燃结构协同增强 EP 阻燃性。与石墨烯单组分增强 EP 相比,其在总热释放量和最高热释放量都有显著地降低,能在较低温度下阻止 EP 进一步燃烧。Haeri 等^[32]通过溶胶-凝胶法成功制备出分层氨基石墨烯和介孔 SiO_2 纳米杂化粒子(GO@MCM-41),当燃烧发生时,通过 GO 与 MCM-41 的临近协同作用促使焦炭产生,阻止 EP 的进一步燃烧。结果表明,当 GO@MCM-41 填充质量为 2%时,EP 复合材料的残碳率有明显提升,与 EP/GO 相比其峰值热释放速率下降了 40%。

通过多种无机纳米材料构筑致密型的无机层,对 EP 有较好的阻燃效果,但通过制备无机杂化粒子来构筑致密结构具有成本高、制备周期长和产率低等不足。

2.2.2 酚醛树脂

酚醛树脂因具有机械强度高、绝缘性好、耐热性和耐腐蚀性优异等优点,常被用于减速器、板材加工、涂料和粘合剂等领域,但纯酚醛树脂的摩擦性能并不能满足复杂环境的要求。Deng 等^[33]通过化学键链接制得磷酸锆-GO 二维非均相耦合纳米复合粒

子,其中磷酸铝的刚性层可以抑制石墨烯的二次堆叠,通过发挥磷酸铝的高硬度保证酚醛树脂具有较高的摩擦系数,而利用石墨烯低硬度增强酚醛树脂的耐磨性,从而使酚醛树脂基复合材料具有较好的摩擦性能。

通过对多种无机纳米材料进行复合或杂化,并将其运用在热固性聚合物中,具有增强效果明显、工艺简单和条件可控等优点,但复合粒子或杂化粒子的构筑、有机无机界面相容性等问题是热固性聚合物基纳米复合材料制备的关键。

3 结语

无机纳米材料协同增强聚合物基复合材料是目前材料领域的研究热点之一。无机纳米材料以混合粒子、复合粒子和杂化粒子的作用方式分散在聚合物基体中,通过发挥各种无机纳米材料导热、导电、阻燃等特性,对聚合物基复合材料进行协同增强。与单一无机纳米材料增强聚合物相比,多种无机纳米材料协同作用具有增强效果明显、可设计性强、性能调控性好等特点。但是在多种无机纳米材料协同增强聚合物基复合材料制备过程中,混合粒子和复合粒子分散性较难调控,存在杂化粒子制备周期长、成本高等问题。优化多种无机纳米材料在聚合物基体中的混合工艺,简化杂化粒子的制备工艺,提高有机-无机界面的相容性和无机纳米粒子的分散性,最大程度地提升无机纳米材料的协同增强效果,是人们今后主要的研究方向。

参考文献

- [1] Kango S, Kalia S, Celli A, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-a review[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(8): 1232-1261.
- [2] Christopher G, Anbu Kulandainathan M, Harichandran G. Comparative study of effect of corrosion on mild steel with waterborne polyurethane dispersion containing graphene oxide versus carbon black nanocomposites[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 89: 199-211.
- [3] Douba A, Genedy M, Matteo E N, et al. The significance of nanoparticles on bond strength of polymer concrete to steel[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 74(2017): 77-85.
- [4] Ilango K, Prabunathan P, Satheshkumar E, et al. Design of low dielectric constant polybenzoxazine nanocomposite using mesoporous mullite[J]. High Performance Polymers, 2016, 29(2): 141-150.
- [5] 李阳, 任鹏刚, 许勤瑶. 隔离结构石墨烯-多壁碳纳米管/超高分子量聚乙烯导电复合材料阻温特性[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 58-60.
- [6] Li S S, Shi X L, Fang C Q, et al. Effect of graphite and Ag-plated graphite nanoplatelets on the thermal properties of polypropylene nanocomposites: experimental studies and modeling[J]. Thermochimica Acta, 2016, 630: 11-20.
- [7] Liu J J, Yuen R K K, Hong N N, et al. The influence of mesoporous SiO₂-graphene hybrid improved the flame retardancy of epoxy resins[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(5): 1478-1486.
- [8] Nam W H, Lim Y S, Kim W, et al. A gigantically increased ratio of electrical to thermal conductivity and synergistically enhanced thermoelectric properties in interface-controlled TiO₂-RGO nanocomposites[J]. Nanoscale, 2017, 9(23): 7830-7838.
- [9] 李为民, 彭超义, 吴彬瑞. 碳纤维颗粒增强 CeO₂/PMMA/PVDF 超疏水复合涂层及其耐磨性能[J]. 材料导报, 2017, 31(29): 334-337.
- [10] Pan G, Yao Y, Zeng X, et al. Learning from natural nacre: constructing layered polymer composites with high thermal conductivity[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(38): 33001-33010.
- [11] Ren L L, Li Q, Lu J B, et al. Enhanced thermal conductivity for Ag-deposited alumina sphere/epoxy resin composites through manipulating interfacial thermal resistance[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 107(2018): 561-569.
- [12] Sachau S M, Zaheer M, Lale A, et al. Micro-/mesoporous platinum-SiCN nanocomposite catalysts (Pt@SiCN): from design to catalytic applications[J]. Chemistry, 2016, 22(43): 15508-15512.
- [13] Wang J, Qiao J, Wang J, et al. Bioinspired hierarchical alumina-graphene oxide-poly(vinyl alcohol) artificial nacre with optimized strength and toughness[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(17): 9281-9286.
- [14] Zuo L Z, Fan W, Zhang Y F, et al. Graphene/montmorillonite hybrid synergistically reinforced polyimide composite aerogels with enhanced flame-retardant performance[J]. Composites Science and Technology, 2017, 139(2017): 57-63.
- [15] 张亚婷, 李景凯, 周安宁, 等. Fe₂O₃/煤基石墨烯纳米复合材料制备及其电化学性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6): 104-107.
- [16] Yu W, Qi Y, Zhou Y, et al. Synergistic improvement of thermal transport properties for thermoplastic composites containing mixed alumina and graphene fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(13): 43242-43247.
- [17] Yu W, Xie H Q, Chen L F, et al. Synergistic thermal conductivity enhancement of PC/ABS composites containing alumina/magnesia/graphene nanoplatelets[J]. Polymer Composites, 2017, 38(10): 2221-2227.
- [18] Kim Y K, Chung J Y, Lee J G, et al. Synergistic effect of spherical Al₂O₃ particles and BN nanoplates on the thermal

- transport properties of polymer composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 98(2017): 184-191.
- [19] Zhang X L, Xu Y, Zhang X, et al. Progress on the layer-by-layer assembly of multilayered polymer composites: strategy, structural control and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, DOI:10.1016/j.compscitech.2017.07.023.
- [20] Zhang X M, Zhang J J, Xia L C, et al. Achieving high-efficiency and robust 3D thermally conductive while electrically insulating hybrid filler network with high orientation and ordered distribution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334(2018): 247-256.
- [21] Azimi R, Hossein R M, Meysam G M. Grafting poly(amidoamine) dendrimer-modified silica nanoparticles to graphene oxide for preparation of a composite and curing agent for epoxy resin[J]. *Polymer*, 2017, 126(2017): 152-161.
- [22] Xu Z L, Zhang B K, Kim J. Electrospun carbon nanofiber anodes containing monodispersed Si nanoparticles and graphene oxide with exceptional high rate capacities[J]. *Nano Energy*, 2014, 6(3): 27-35.
- [23] Akhtar M W, Lee Y S, Yoo D J, et al. Alumina-graphene hybrid filled epoxy composite: quantitative validation and enhanced thermal conductivity[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 131(2017): 184-195.
- [24] Nadeem Q A, Rizwan M, Gill R, et al. Fabrication of alumina based electrically conductive polymer composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(5): 1583-1586.
- [25] Liu Z J, Zhang H M, Song S Q, et al. Improving thermal conductivity of styrene-butadiene rubber composites by incorporating mesoporous silica@solvothermal reduced graphene oxide hybrid nanosheets with low graphene content[J]. *Journal Citation Reports*, 2017, 150(2017): 174-180.
- [26] Zhang H X, Ko E B, Park J H, et al. Preparation and properties of polyethylene/dodecanethiol-MoS₂ nanocomposites with dodecanethiol-MoS₂/MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalyst via an in situ polymerization method[J]. *Polymer*, 2017, 108(2017): 223-229.
- [27] Zhang H X, Park J H, Moon Y K, et al. Preparation of polyethylene/graphene nanocomposites with octadecylamine-modified graphene oxide-MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalyst[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55(5): 855-860.
- [28] Huang G B, Chen S Q, Song P G, et al. Combination effects of graphene and layered double hydroxides on intumescent flame-retardant poly(methyl methacrylate) nanocomposites[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 88-89: 78-85.
- [29] Xia Y, Zhu Y C, Zhou Y F, et al. Improved dispersion of attapulgite in polypropylene by grap oxide and the enhanced mechanical properties[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(2): 560-568.
- [30] Wang C C, Zhao Y Y, Ge H Y, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites by graphene oxide[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(2): 405-413.
- [31] Li Z, González A J, Heeralal V B, et al. Covalent assembly of MCM-41 nanospheres on graphene oxide for improving fire retardancy and mechanical property of epoxy resin[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 138: 101-112.
- [32] Haeri S Z, Asghari M, Ramezanzadeh B. Enhancement of the mechanical properties of an epoxy composite through inclusion of graphene oxide nanosheets functionalized with silica nanoparticles through one and two steps sol-gel routes[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 1-12.
- [33] Deng X, Huang J, Liu C H, et al. Coupling hybrid of graphene oxide and layered zirconium phosphonate to enhance phenolic resin-based friction materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(32): 1478-1486.

收稿日期: 2018-12-28

(上接第 31 页)

- [40] 张恒, 许磊, 胡振华. 光固化 3D 打印用光敏树脂的研究进展[J]. *合成树脂及塑料*, 2015, 32(4): 81-84.
- [41] Ambrosi A, Pumera M. 3D-printing technologies for electrochemical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(10): 2740-2755.
- [42] Capel A J, Rimington R P, Lewis M P, et al. 3D printing for chemical, pharmaceutical and biological applications[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2(12): 422-436.
- [43] Ligon S C, Liska R, Stampfl J, et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10212-10290.
- [44] O'bryan C S, Bhattacharjee T, Hart S, et al. Self-assembled micro-organogels for 3D printing silicone structures[J]. *Science Advances*, 2017, 3(5): e1602800.
- [45] 杨媛媛, 张成祥, 赵国静, 等. 环氧树脂电子封装胶研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2017, 15(3): 54-57.
- [46] 张哲. LED 封装用 UV 固化有机硅封装胶的制备和性能研究[D]. 广东: 五邑大学, 2013.
- [47] 王茜, 王跃川, 李怡俊, 等. 一类高折射率光固化有机硅树脂的性能研究[J]. *影像科学与光化学*, 2013, 31(4): 268-275.
- [48] 刘佳. LED 封装用环氧改性有机硅树脂的制备及性能[D]. 浙江: 杭州师范大学, 2016.
- [49] Yang S, Kwak S Y, Jin J, et al. Thermally resistant UV-curable epoxy-siloxane hybrid materials for light emitting diode (LED) encapsulation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 8874-8880.

收稿日期: 2019-01-17