

紫外光固化有机硅树脂研究进展

谭乐文 陈循军* 蚁明浩 尹国强 葛建芳

(仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州 510225)

摘 要 紫外光固化有机硅材料因其良好的机械性能和热稳定性,以及固化过程节能高效、绿色环保,在涂料、3D 打印材料和 LED 封装材料等领域展现出广阔的发展前景,近年来成为有机硅行业中的研究热点。对不同官能化紫外光固化有机硅树脂的合成及其应用进行调查,综述了近年来的研究成果。并对紫外光固化有机硅的研究方向进行展望,指出解决固化深度和氧阻聚作用是研究的关键,环氧基官能化有机硅是今后光固化材料的研究重点,利用天然产物改性获得光固化有机硅也是一个研究新方向。

关键词 紫外光固化,有机硅,合成,预聚体

Research progress on ultraviolet curing silicone resin

Tan Lewen Chen Xunjun Yi Minghao Yin Guoqiang Ge Jianfang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225)

Abstract Possessing outstanding mechanical properties and thermal stability, ultraviolet curing silicone resin, with the advantages of high curing efficiency, energy saving and environment friendly, possessing broad development prospects in coatings, 3D printing materials and LED encapsulation materials. The resin has become a research hotspot in silicone industry in recent years. The recent research progress on the syntheses and applications of the silicone were mainly investigated. The prospective developments were also forecasted, indicating that the research key point was to solve the problem of curing density and oxygen inhibition, revealing that epoxy functionalized silicone became the focus of ultraviolet curing materials, and natural product functionalized ultraviolet curing silicone will also become a novel research direction.

Key words ultraviolet curing, silicone, synthesis, oligomer

有机硅聚合物是一种以重复的 Si—O 键为主链结构, Si 原子上连接不同有机基团的高分子聚合物。有机硅主链上含有大量的 Si—O 键, Si—O 键键能高达 1014.12 kJ/mol, 远大于 C—C 键、C—O 键的键能, 这使有机硅具有良好的耐高低温性、耐候性和耐氧化性。同时, Si—O 键具有较大的键角, 可赋予有机硅分子链一定的柔性, 因此有机硅聚合物具有良好的机械性能和热稳定性^[1]。另外, 有机硅聚合物还具有电绝缘性、低表面张力和低表面能等特点^[2]。因具有各种优异的性能, 有机硅目前被广泛应用于航天航空、医用材料、化工和交通运输等领域。

紫外光固化技术是一种利用紫外光的能量引发光引发剂生成自由基, 令低分子预聚物和多官能度活性稀释剂分子发生聚合及交联固化的新型技术。与传统的热固化技术相比, 紫外光固化树脂时不需要加热, 常温条件下在数秒到数十秒内即可令单体完成交联固化, 大幅减少生产时间和能耗, 同时体系中不含有有机溶剂, 更加环保安全^[3]。因此, 紫外光固化技术是一项符合“5E”原则, 即高生产效率 (Efficient)、绿色环保 (Environmental friendly)、应用性广 (Enabling)、经济低成本 (Economic)、节约能量 (Energy saving) 的生产工艺, 在涂料、胶粘剂、3D 打印材料、电子封装材料等化工行业中具有广阔的

基金项目: 广东省应用型科技研发专项资金项目 (2016B090930010); 广州市科技计划项目 (201705030005); 广东省应用型科技研发专项 (2015B090925022); 广东省公益研究与能力建设 (2016A010103037)

作者简介: 谭乐文 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机硅材料的合成及应用。

联系人: 陈循军 (1976-), 副教授, 硕士生导师, 研究方向为有机硅材料的合成及应用。

应用前景^[4-5]。

在有机硅分子链上接上光敏性基团可获得光敏性有机硅预聚体,使有机硅材料获得紫外光固化的能力。紫外光固化技术与有机硅材料相结合,是未来有机硅材料的发展方向。本文对现阶段紫外光固化有机硅树脂的分类及应用进行归纳总结,并对紫外光固化有机硅材料的发展背景及研究现状进行调查综述。

1 光固化有机硅体系

光固化有机硅体系主要由3部分组成,即光引发剂、有机硅预聚体和活性稀释剂,并且可根据材料应用方向的不同,添加一定的填料和助剂以改善产品的结构和性能^[6-7]。根据紫外光固化的反应机理又可以分为自由基光固化体系、阳离子光固化体系和混杂型光固化体系三大类。

以丙烯酸酯改性有机硅为代表的自由基光固化体系因具有高固化速率和低成本等优点,目前研究最多,市场上产品也最多。但受到一定的氧阻聚作用影响,聚合物固化时聚合率下降,固化时间增加,直接影响聚合物的光学性能和机械性能^[8-10]。其中阳离子光固化体系近年来快速发展,在多个领域的工业生产中都有广泛应用。阳离子光固化体系的体积收缩率较小,且不受氧阻聚作用干扰^[11],被广泛应用于光固化涂料等行业中^[12]。

混杂型光固化体系是自由基光固化体系和阳离子光固化体系同时存在的新型体系,固化时形成聚合物互穿网络结构^[13],在结合自由基光固化体系与阳离子光固化体系各自的优点的同时,又互补两者的缺点和不足^[14],能有效地提高聚合物的热稳定性和力学性能。

2 光敏性有机硅预聚体

通过对有机硅预聚物进行改性,在有机硅主链或支链上接枝不同的光敏性基团,如丙烯酸酯基和环氧基等,赋予有机硅预聚物光敏性。在紫外光照射的条件下,使用光敏剂引发有机硅预聚物发生聚合交联可得到光固化硅树脂。

2.1 丙烯酸酯类

图1为丙烯酸酯类有机硅光固化的反应过程。丙烯酸酯基以自由基光固化聚合机理进行反应,虽然反应固化时体积收缩率较大,但因为具有高光固化速率、成本低等特点,目前对丙烯酸酯改性的光固

化有机硅研究最多,且应用的范围最广^[15-16]。

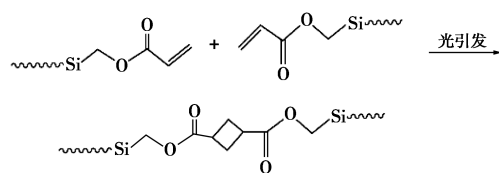


图1 丙烯酸酯类有机硅光固化反应

柳红霞等^[17]先以端含氢硅油和甲基乙烯基二氯硅烷通过硅氢加成反应,合成含氯封端的有机硅预聚物;含氯封端预聚物再与丙烯酸- β -羟乙酯通过醇解反应,制备一种与UV固化涂料相容性好、新型多官能度、可UV固化的有机硅防污功能涂料。涂膜固化时间为46s,附着力达2级,硬度为3H,具有较好的力学性质。当有机硅低聚物质量分数为1.2%时,材料涂膜表面水接触角达到110°,具有优良的疏水性;涂膜耐水、耐盐及耐碱性较好,且对酱油、碳素墨水和水性彩笔表现出良好的耐污性能。此外,固化膜在325℃内还表现出良好的热稳定性。

Corcione等^[10]以三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯作为聚合物的主体,加入乙烯基双封头和三甲氧基丙基硫醇硅烷合成光敏性的预聚体;再以三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三甲氧基丙基硅烷甲基丙烯酸酯和二甲基硅油合成有机预聚体,将正硅酸乙酯通过水解法合成纳米二氧化硅以连续相分散在有机相中;然后使用光引发剂苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化磷引发有机预聚体发生交联固化,合成纳米二氧化硅粒子分散的有机-无机杂化材料。同时,发现在体系中加入适量的三甲氧基丙基硫醇硅烷能起链转移剂的作用,可有效抑制自由基光固化体系中的氧阻聚作用。

尤小姿等^[18]以甲基丙烯酸丙酯和含氢硅油为原料,以硅氢加成法合成具有光敏性的丙烯酸酯基改性的有机硅预聚体。研究发现,在反应温度为85℃时,以含氢量为0.3%的含氢硅油合成的有机硅预聚体具有较好的紫外光固化活性,同时避免了暴聚凝胶现象。

丙烯酸酯类光固化树脂是目前研究最为广泛深入且产品较为成熟的一类光固化材料,但其应用到有机硅材料上仍是一项研究热点。研究发现,以自由基光固化机理进行聚合的丙烯酸酯类有机硅有阻聚现象,对固化树脂的交联程度和机械性能会产生一定的影响。因此,解决阻聚作用是丙烯酸酯类光固化有机硅实现工业化生产的关键。

2.2 硫醇-烯类

图 2 为硫醇-烯类有机硅光固化的反应过程。硫醇-烯类主要以自由基光固化聚合机理进行反应,具有简便高效、无副产物等特点^[19]。同时,硫醇-烯类改性有机硅预聚体中有 Si 和 S 等高能极化的原子,因此合成的聚合物具有良好的光学性能和较高的折光率,可用于合成光学材料和 LED 封装材料^[20-21]。

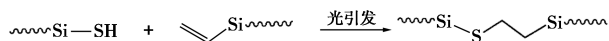


图 2 硫醇-烯类有机硅光固化反应

Gan 等^[22]根据硫醇-烯类反应合成一种新型的高折光率 LED 封装光固化树脂。在研究中先合成了苯乙烯改性的硫醇基聚倍半硅氧烷(St-POSS-SH),以及丙烯酸酯基和苯乙基硫醚基改性的梯形聚倍半硅氧烷(LPSQ);再以 St-POSS-SH 为聚合单体,LPSQ 为交联剂,光引发 907 为反应引发剂,在 365nm 波长的紫外光辐照 2min 完成交联固化,得到透明的光固化硅树脂。这种树脂折光率在 450nm 的波长下可达到 1.545。同时,相对于热固化的封装材料,这种自保持半球形的光固化硅脂光提取效率提高了 25.6%。

Bhagat 等^[23]以三甲基三乙烯基环三硅烷、四甲基四乙烯基环四硅烷、1,2-乙二硫醇、1,5-戊二硫醇和邻苯二硫醇等为原料,根据硫醇-烯类偶联反应在氮气保护下通过紫外光辐照 2min 合成不同结构的光固化硅树脂。由于体系中存在 Si 和 S 等高能极化原子,聚合物表现出极高的折光率,可达 1.590~1.703,阿贝数达 24.3~45.0,具有良好的光学性能。

硫醇-烯类光固化有机硅因具有高折光率,已经在电子封装材料等光电设备领域得到了应用。但在固化过程中,硫醇基与烯类双键发生加成反应,刚性双键变成单键后导致体积收缩率增大;同时,因硫醇-烯类体系不够稳定,使用一段时间后会分解导致机械性能下降和产生刺激性的臭味。因此,通过调整体系配方等来延长产品的使用寿命有一定的研究意义。

2.3 环氧基类

图 3 所示为环氧基类有机硅光固化的反应过程。环氧基类主要以阳离子光固化机理进行聚合反应,反应不受氧阻聚作用影响。环氧基改性有机硅树脂兼具有有机硅热稳定性佳、高折光率和环氧树脂粘结性能好等特点^[24-25],因此近年来有大量对于环

氧基改性光固化有机硅的研究和报道^[26-27]。

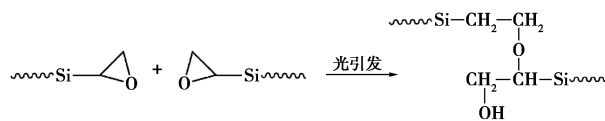


图 3 环氧基类有机硅光固化反应

李永杰等^[28]利用 Lamoreaux 催化剂催化高含氢硅油、苯乙烯和 4-乙烯基环氧环己烷发生硅氢加成反应,制备了具有苯环侧链的脂环族环氧基改性有机硅预聚体;以 4-(苯硫基)苯基二苯基硫鎓六氟磷酸盐为光引发剂,同时加入了一定量的缩水甘油型环氧预聚体 E51,紫外光照下完成固化。实验结果表明,提高预聚物中苯环含量后,产品的折射率明显增加。

Yang 等^[29]通过非水解溶胶-凝胶法合成环氧基改性的苯基聚硅氧烷光敏性低聚物,以其为单体,以双官能度的 3,7-二环氧丙基丁醚为交联剂,在高压汞灯的照射下发生交联聚合。研究发现,以 3,7-二环氧丙基丁醚为交联剂能有效提高聚合物的交联密度,从而提高聚合物的机械性能和电学性能,有望应用于光学元件和显示器等领域。

环氧基类光固化有机硅普遍存在环氧树脂的脆性大、易开裂等性能缺陷。另外,由于紫外光的穿透能力相对红外线、近红外线和蓝光等要弱^[30],环氧基有机硅体系还存在固化时间长的问题。周建萍等^[31]通过实验研究指出,利用光引发前线聚合是一项可有效解决紫外光穿透力弱和环氧基硅树脂固化深度不足的一种新型反应模式,具有一定的研究价值。

2.4 苯乙烯类

图 4 所示为苯乙烯类有机硅光固化的反应过程。苯乙烯基主要以阳离子光固化机理进行聚合反应,具有成本低和不受氧阻聚作用影响等特点。但由于使用的原料挥发性高、气味较大且有毒性,因此对于苯乙烯类改性有机硅预聚体的研究相对较少^[32]。

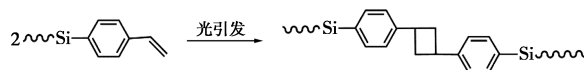


图 4 苯乙烯类有机硅光固化反应

孙芳等^[33]以亚异丙基- α,α -二甲基异氰酸酯(TMI)、羟烷基硅油为原料,合成了一种有机硅聚氨酯苯乙烯预聚物。并在 333nm 紫外光波长的条件下使用 6%(wt,质量分数)的光引发剂 651(苯偶酰

双甲醚)引发预聚物进行聚合反应。研究表明,将苯乙烯基引入有机硅分子中不仅使其具有光敏性,同时能提高有机硅材料的机械性能。

2.5 乙烯基醚类

图 5 所示为乙烯基醚类有机硅光固化的反应过程。乙烯基醚类改性的有机硅预聚体均能以自由基光固化机理和阳离子光固化机理进行反应,因此乙烯基醚类的单体同时适合于自由基光固化体系、阳离子光固化体系和混杂型光固化体系等多种光固化体系^[34]。乙烯基醚改性的有机硅预聚体具有固化

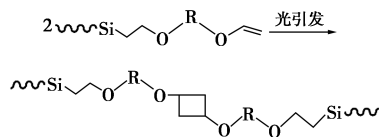


图 5 乙烯基醚类有机硅光固化反应

速度快,不受氧阻聚作用影响等优点,因此被广泛应用于涂料、胶粘剂等领域^[35]。

Kayaman-Apohan 等^[36]以羟基封端二甲基硅油、甲苯二异氰酸酯和 4-羟丁基乙烯基醚为原料,合成具有光固化能力的乙烯基醚改性预聚体。由于预聚体中含有二甲基聚硅氧烷的链段结构,光固化后的树脂具有较好的拉伸强度和延展性,同时具有理想的热稳定性。

表 1 总结了不同光敏性基团改性有机硅树脂在国内外的研究现状,较为直观地展示了目前各种光固化硅树脂的优势、不足和有待改进的地方。当前苯乙烯类和乙烯基醚类光固化有机硅的研究仍然相对匮乏;丙烯酸酯类、硫醇-烯类和环氧基类已有较为深厚成熟的研究基础,改进当中的不足后有望实现产业化。

表 1 各类光固化硅树脂的特性

种类	光固化类型	优势和特点	缺陷和不足	参考文献
丙烯酸酯类	自由基光固化	高反应速率、低成本、研究最多	有氧阻聚作用、固化深度不足	[10,15-18,38-39,47]
硫醇-烯类	自由基光固化	反应高效迅速、高折光率	体系不稳定易分解、有刺激性臭味	[19-23,44]
环氧基类	阳离子光固化	热稳定性好、粘接性能好	脆性大、易开裂、固化时间长	[26-29,31,48-49]
苯乙烯类	阳离子光固化	低成本、不受氧阻聚作用	原料挥发性大、毒性大	[32-33]
乙烯基醚类	自由基、阳离子光固化	混杂型光固化体系、固化速度快	研究报道相对较少	[35-36]

3 主要应用

3.1 涂料

紫外光固化有机硅材料具有防潮性高、隔氧性良好、抗侵蚀性强和柔韧性高等特点,同时还有良好的流平性。因此,将该材料应用于涂料中会令涂料涂层的应力舒缓能力提高,且不易发生侧向收缩。因此光固化有机硅材料在涂料行业中具有较大的开发应用前景^[37]。

Yan 等^[38]以安息香双甲醚和二苯甲酮作为光引发剂,三乙叔胺作为光活性剂,利用含氢硅油改性环氧丙烯酸酯和丙烯酸丁酯制备超支化聚合物。研究发现,加入 7.5% 的含氢硅油能令聚合物获得最高的导电率,加入 10% 的含氢硅油令聚合物的抗腐蚀性能达到最佳。同时还发现,加入 0.75 份石墨烯能令聚合物的拉伸强度提高 10.4%。实验表明,这种石墨烯共混的光固化树脂可用于生产导电涂料。

Ingrosso 等^[39]以三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙烯基硅油和 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷为原料,同时加入 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲

氧基硅烷改性的二氧化钛纳米棒,合成一种紫外光固化的纳米复合材料。这种复合材料具有一定的防水性、抗紫外光 and 自清洁性能,可用作结构性的保护涂料。

3.2 3D 打印材料

3D 打印技术是一种从 20 世纪 80 年代兴起的增材制造技术。它是根据电脑数字模型控制,通过连续逐层打印制造出三维结构的物体^[40-41]。3D 打印材料目前广泛应用于人体器官、生物器械以及航空航天等高端领域^[42]。光固化材料在紫外光照射下可以快速成型且反应条件温和,具有绿色环保等优点,将光固化材料应用到 3D 打印领域成为未来发展的趋势^[43]。

O'bryan 等^[44]以乙烯基封端二甲基硅油与疏丙基甲基硅烷二甲基硅烷嵌段共聚物合成一种具有自组装性能的光固化有机硅弹性体,通过 3D 打印技术可制造出 400 μm 的人工器官,未来有望应用于组织工程的生物打印技术上。

3.3 LED 封装材料

环氧树脂是目前应用广泛的传统 LED 封装材

料,但存在易氧化、易变黄等缺点,导致封装材料的折光率和断裂伸长率低^[45]。有机硅材料具有折光率高、热稳定性好、耐紫外光性强、内应力小、吸湿性低、耐高温低温性、绝缘性和耐候性等优点,性能明显优于环氧树脂,成为封装材料的理想选择。利用紫外光固化技术制备有机硅 LED 封装材料更加高效环保,是一种可持续发展的生产技术^[46]。

王茜等^[47]将甲基丙烯酸酯官能化的光敏性预聚体作为反应单体,把二官能度的二聚三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)作为活性稀释剂,在光引发剂(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO)引发下,合成一种具有高折光率的紫外光固化的高苯基含量有机硅树脂。二官能度的 TPGDA 活性稀释剂与有机硅预聚体相容性良好,光固化速率最高。同时研究发现,当预聚体中苯基含量为 37.7%时,硅树脂的折光指数达到 1.542,具有良好的光学透明性,在 LED 等光学电子元器件的封装材料中具有一定的应用价值。

刘佳^[48]将二甲基二乙氧基硅烷和硅烷偶联剂 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)采用水解缩合法合成环氧基官能化的有机硅光固化预聚体,并以光引发剂 1176 引发制备光固化环氧改性有机硅树脂。所得产品的铅笔硬度为 5H,体积收缩率只有 0.26%,对 LED 支架具有一级附着力,符合作为 LED 封装材料的要求。

Yang 等^[49]合成一种脂环化有机硅预聚体,在固化体系中加入一定抗氧剂,在阳离子光引发剂三芳基铈六氟锑酸盐引发下与 3,3'-(氧基双亚甲基)双(3-乙基)氧杂环丁烷交联固化,获得一种具有高耐热性抗黄变的硅树脂。实验发现,这种硅树脂用于 LED 封装时无明显收缩破裂或层离现象,是一种理想的 LED 封装材料。

4 结语与展望

紫外光固化有机硅材料因具有良好的机械性能、热稳定性,以及快速固化和环保低毒等优点,未来在有机硅化工行业中将得到更加深入的研究和开发,展现出广阔的发展前景。但目前光固化有机硅材料仍存在着固化深度不足、氧阻聚作用等问题。

由于紫外光的穿透能力只有数十微米,因此光固化材料普遍存在固化深度不足的问题。为解决此问题,今后的研究可向以下方向发展:①开发双固化体系,利用含有 UV 固化官能团和热固化官能团的

材料,在加热同时 UV 光照的条件下进行双重固化,提高交联密度;②合成可吸收可见光波长的光引发剂,提高光引发效率;③固化体系中使用多种光引发剂,利用协同作用,更高效完全地进行光固化;④通过光引发前线聚合技术,利用光引发剂吸收紫外光后引发聚合,同时释放热量维持低聚物完成固化。

针对自由基光固化体系中存在的氧阻聚作用,未来的研究重点可以集中在以下几方面:①调节光引发剂用量,通过增加光引发剂产生的自由基,以此加快消耗体系中的氧气;②通过调节固化体系的黏度,在不影响反应速率的前提下适当提高体系黏度,可有效减少体系中的氧含量;③在光固化配方中加入三苯基膦等氧捕捉剂来克服氧阻聚作用。

随着上述问题的深入研究和解决,丙烯酸酯类光固化有机硅的研究和生产将会日趋成熟,其中环氧基类光固化有机硅因兼具环氧树脂和有机硅的优点,将会成为未来研究的重要方向。在合成方面,随着经济性和绿色环保等观念的深入,利用天然产物改性合成光固化有机硅树脂将成为一个新的研究方向,国外已有相关报道。随着研究的不断深入,未来光固化有机硅材料将会在各生产领域中得到广泛应用。

参考文献

- [1] 刘志朋,陈博,王龙海,等.有机硅 LED 封装材料的最新研究进展[J].有机硅材料,2018,32(4):314-318.
- [2] 陈琼,申艳平,杨雄发,等.紫外光固化丙烯酸酯改性有机硅的研究进展[J].有机硅材料,2016,30(6):484-487.
- [3] Bahria h, Erbil Y. UV technology for use in textile dyeing and printing: photocured applications [J]. Dyes and Pigments, 2016, 134: 442-447.
- [4] 梁秋鸿.自由基型有机硅大分子紫外光引发剂的设计、合成及其性能研究[D].湖北:武汉大学,2014.
- [5] Yang X, Chen Q, Bao H, et al. Preparation and performance of ultraviolet curable silicone resins used for ultraviolet cured coating and ultraviolet-assisted 3D printing materials[J]. OSA Continuum, 2018, 1(2): 542-552.
- [6] Wang X, Soucek M D. Investigation of non-isocyanate urethane dimethacrylate reactive diluents for UV-curable polyurethane coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(7-8): 1057-1067.
- [7] Zvonkina I J, Hilt M. Tuning the mechanical performance and adhesion of polyurethane UV cured coatings by composition of acrylic reactive diluents[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 89: 288-296.

- [8] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(15): 6245-6260.
- [9] Tehfe M, Louradour F, Lalevée J, et al. Photopolymerization-reactions: on the way to a green and sustainable chemistry[J]. *Applied Sciences*, 2013, 3(2): 490-514.
- [10] Corcione C E, Striani R, Frigione M. UV-cured methacrylic-silica hybrids: effect of oxygen inhibition on photo-curing kinetics[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 576: 47-55.
- [11] Sangermano M, Razza N, Crivello J V. Cationic UV-curing: technology and applications[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, 299(7): 775-793.
- [12] 张变香, 魏保利. 紫外阳离子光引发剂及其发展动态[J]. *中国涂料*, 2011, 26(4): 31-35.
- [13] Zhan F, Asif A, Liu J, et al. Synthesis and properties of cationic photopolymerizable hyperbranched polyesters with terminal oxetane groups by the couple-monomer polymerization of carboxylic anhydride with hydroxyl oxetane[J]. *Polymer*, 2010, 51(15): 3402-3409.
- [14] 谢王付, 黄笔武, 邓冲. 一种新型活性稀释剂在自由基/阳离子混杂型光固化体系中的性能[J]. *精细石油化工*, 2016, 33(3): 46-51.
- [15] 马子淇, 刘伟区, 高南, 等. 有机硅树脂的紫外光固化及其固化膜性能研究[J]. *涂料工业*, 2013, 43(10): 26-31.
- [16] 李志云, 庞来兴. UV 固化有机硅树脂的制备及其性能[J]. *涂料技术与文摘*, 2016, 37(7): 50-54.
- [17] 柳红霞, 陈法雄, 戴伟凯, 等. 新型 UV 固化多官能度有机硅功能低聚物的合成及应用[J]. *有机硅材料*, 2017, 31(4): 277-283.
- [18] 尤小姿, 王瑜钢, 赵金枝, 等. UV 固化丙烯酸酯改性硅油的合成及性能[J]. *有机硅材料*, 2013(6): 438-440.
- [19] 梅杰, 杨剑, 蹇钰, 等. 光引发的硫醇-炔点击化学反应及在材料合成与改性中的应用[J]. *信息记录材料*, 2015, 16(5): 50-58.
- [20] 向洪平, 刘晓暄, 黄鸿, 等. 一种光固化有机硅弹性体及其制备方法与应用[P]. 2017-01-11.
- [21] Chen X, Fang L, Wang J, et al. Intrinsic high refractive index siloxane-sulfide polymer networks having high thermostability and transmittance via thiol-ene cross-linking reaction[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(19): 7567-7573.
- [22] Gan Y, Jiang X, Yin J. Thiol-ene photo-curable hybrid silicone resin for LED encapsulation: enhancement of light extraction efficiency by facile self-keeping hemisphere coating[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(28): 5533-5539.
- [23] Bhagat S D, Chatterjee J, Chen B, et al. High refractive index polymers based on thiol-ene cross-linking using polarizable inorganic/organic monomers[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(3): 1174-1181.
- [24] Kim J S, Yang S, 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.
- [25] 石新秀, 袁崇凯, 王传萍, 等. 有机硅改性环氧树脂的新进展[J]. *高分子通报*, 2015(4): 18-37.
- [26] 李照磊, 高延敏, 吕伟刚, 等. 有机硅改性环氧丙烯酸酯/E-51 分子设计混杂光固化涂料的研究[J]. *江苏科技大学学报*, 2010, 24(5): 452-456.
- [27] Ye H, Zhang X S, Li Y J, et al. Synthesis and cationic photopolymerization of phenyl epoxy-silicone monomers[J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(12): 19.
- [28] 李永杰, 张贤顺, 王涛. 含苯基脂环型环氧有机硅预聚体的制备及其光固化[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2013, 31(1): 1-5.
- [29] Yang S, Jin J, Kwak S Y, et al. Photocurable transparent cycloaliphatic epoxy hybrid materials crosslinked by oxetane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(S2): E380-E386.
- [30] Bonardi A H, Bonardi F, Morlet-Savary F et al. Photoinduced thermal polymerization reactions[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(21): 8808-8820.
- [31] 周建萍, 贾仕君, 傅万里, 等. 紫外光引发环氧树脂的下行前线聚合行为[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(5): 1019-1024.
- [32] Abdellah L, Boutevin B, Caporiccio G, et al. Synthesis and applications of polysiloxanes containing photocrosslinkable oxoalkylenestyrenyl groups[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(8): 1515-1521.
- [33] 孙芳, 杜洪光, 黄毓礼. 含苯乙烯基光敏有机硅预聚物的合成、表征及其感光性[J]. *化学试剂*, 2002, 24(6): 321-323.
- [34] 乙烯基醚阳离子光固化单体[C]. 贵州: 中国感光学会. 2012 年第十三届中国辐射固化年会论文集, 2012.
- [35] Kayaman-Apohan N, Demirci R, Cakir M, et al. UV-curable interpenetrating polymer networks based on acrylate/vinylether functionalized urethane oligomers[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, 73(5): 254-262.
- [36] Kayaman-Apohan N, Amanoel A, Arsu N, et al. Synthesis and characterization of UV-curable vinyl ether functionalized urethane oligomers[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 49(1): 23-32.
- [37] Mosley D W, Khanarian G, Conner D M, et al. High refractive index thermally stable phenoxyphenyl and phenylthiophenyl silicones for light-emitting diode applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(3): 39824.
- [38] Yan F, Bao F, Yan S, et al. Hyperbranched polysiloxane-modified UV-curable graphene conductive coatings: preparation and characterization[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(12): 939-949.
- [39] Ingrosso C, Esposito Corcione C, Striani R, et al. UV-Curable nanocomposite based on methacrylic-siloxane resin and surface-modified TiO₂ nanocrystals[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(28): 15494-15505.