

高透光聚有机硅氧烷的合成及结构性能研究

王 瑾, 杜明亮, 傅雅琴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 通过硅氧烷水解缩聚制备具有乙烯基和氢基的聚有机硅氧烷预聚物, 预聚物在铂催化剂的作用下经硅氢加成固化为具有高度交联结构的聚有机硅氧烷树脂。利用核磁共振、红外光谱、凝胶色谱等方法研究预聚物和聚有机硅氧烷树脂的结构与性能。结果表明: 预聚物中成功引入硅乙烯基、苯基及硅氢基, 分子量约为 1 100 g/mol, 折光指数超过 1.52; 聚有机硅氧烷树脂具有高苯基含量和三维网状结构, 透光率超过 99%, 在可见光区域基本无吸收, 具备优异的光学性能。

关键词: 聚有机硅氧烷; 水解缩聚; 硅氢加成; 折光指数; 透明度

中图分类号: TQ323.9

文献标识码: A

0 引 言

近年来聚有机硅氧烷在电子封装材料等领域得到日益广泛的应用^[1-2]。传统的封装材料多使用环氧树脂^[3-5], 但是伴随着使用温度的不断上升, 它的透明度会出现严重的下降, 且会出现不同程度的泛黄现象。聚有机硅氧烷由于其优异的高热稳定性在光学透明材料领域的应用备受关注^[6]。溶胶—凝胶法是传统的制备聚有机硅氧烷的方法^[7], 它主要是通过硅氧烷单体水解产生大量的羟基, 然后羟基进一步缩聚得到聚有机硅氧烷树脂, 但是水解过程中产生的醇和水分子容易在树脂中产生气泡, 影响其光学性能^[8]。鉴于此, 也有报道采用水解缩聚和硅氢加成的方法制备硅树脂, 但是其结构中高度极化的苯基含量较低, 对树脂的光学性能不利^[9]。

本文通过两步法制备聚有机硅氧烷, 首先通过硅氧烷水解缩聚制备具有乙烯基和氢基的预聚物 A、B, 然后预聚物 A、B 在铂催化剂的作用下经硅氢加成固化为具有高度交联结构的聚有机硅氧烷树脂。由于在固化过程中不产生小分子物质, 因此本方法可有效避免传统溶胶—凝胶法制备聚有机硅氧

烷容易产生气泡和缺陷的问题。对所制备的预聚物和聚有机硅氧烷的微观结构以及光学性能进行分析, 以建立聚硅氧烷的结构与性能的关系。

1 实验部分

1.1 主要实验材料与试剂

苯基三乙氧基硅烷(P3B, 工业级, 漂阳明天化工有限公司); 苯基二甲氧基硅烷(P2A)、二苯基二甲氧基硅烷(2P2A), (工业级, 浙江化工科技有限公司); 六甲氧基二硅氧烷(MW, 工业级, 武大有机硅有限公司); 乙烯基乙氧基硅烷(VB)、氢基二乙氧基硅烷(H2B), (工业级, 上海建橙有机硅有限公司); Pt 络合物催化剂(工业级, 深圳科骏驰科技有限公司); 甲苯、醋酸、无水乙醇(分析纯, 浙江三鹰化学试剂有限公司)。

1.2 聚有机硅氧烷预聚物的制备

首先制备聚有机硅氧烷预聚物 A、B, 其中 A 含硅乙烯基, B 含硅乙烯基和硅氢基。将适量的无水乙醇和单体(预聚物 A 初始单体: P3B、P2A、2P2A、VB; 预聚物 B 初始单体: P3B、2P2A、H2B、VB) 分别加入烧瓶中, 搅拌过程中逐滴滴加 14 g 超纯水, 之

后水浴升温至 50℃ 搅拌 1 h, 然后加入封端用单体 MW 并逐滴滴入乙酸, 待乙酸滴加完后升温至 50℃ 搅拌 1 h。最后加入 300 mL 甲苯, 继续反应 5 h。反应完毕后静置, 水洗、抽滤最后减压蒸馏甲苯溶液, 最终得到无色透明的聚有机硅氧烷预聚物 A、B。

1.3 聚有机硅氧烷树脂的制备

聚有机硅氧烷预聚物 A、B 按照一定的比例(固化中预聚物 A、B 的质量比为 1 : 9)滴加一定量的 Pt 催化剂后搅拌均匀, 在 180℃ 下固化 1 h, 最终得到高度交联的聚有机硅氧烷树脂。

1.4 聚有机硅氧烷预聚物及其固化产物的结构表征

采用核磁共振波谱仪 (NMR, CMX 400, JEOL, Japan) 表征水解缩聚所制备的聚有机硅氧烷预聚物的化学结构以及研究水解缩聚工艺。用氘代丙酮作为稀释剂。

采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Nicolet5700, Thermo Electron, America) 表征预聚物的结构、硅氢加成的过程以及固化后产物的结构。扫描范围 4 000~650 cm⁻¹, 扫描次数为 32。

采用凝胶渗透色谱仪 (GPC, GPC50, PL, America) 测定聚合物的数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和多分散系数 (PDI)。使用的色谱柱为 PLMIXED-C 凝胶色谱柱, 使用的检测器为示差折光检测器, 测试温度为 40℃。流动相为 HPLC 级四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min, 标样为窄分布的聚苯乙烯。

采用粘度测定仪 (Physica MCR301, Anton Paar, Germany) 测试聚有机硅氧烷预聚物的粘度, 温度设定为 25℃。

1.5 聚有机硅氧烷光学性能的表征

采用折光指数测试仪 (WYA(2WAJ) KeBo Co. Ltd, China) 测试聚有机硅氧烷预聚物的折光指数。

采用紫外可见光谱仪 (UV/VIS, Lambda 900, Perkin Elmer, America) 测试固化后的聚有机硅氧烷树脂的透光率, 主要测试范围是在 350~800 nm。

2 结果与讨论

2.1 聚有机硅氧烷的结构研究

2.1.1 聚有机硅氧烷预聚物 A、B 的核磁分析

图 1 为聚有机硅氧烷预聚物 A、B 的核磁谱图^[10-11]。如图 1 所示, 由于硅原子周围环绕着三个氧原子, 预聚物 A、B 中都出现较强的 T³ 峰, 说明交

联网状结构形成。T² 基团的出现说明硅氧烷水解缩聚反应不完全。此外, 在 -32.8、-32.3 ppm 处观察到 V 基团, 说明预聚物中成功引入硅乙烯基。由于预聚物 B 的单体中含有硅氢基, 所以预聚物 B 核磁谱图中出现 H 基团。-46.1、-44.7 ppm 位置出现的 P₂ 基团作为双官能基团, 在体系中起到扩链的作用, P₂ 的出现使得所制备聚硅氧烷具有较长的分子链, 从而保证了较好的韧性。综上, 由于硅乙烯基和硅氢基的引入, 预聚物具备硅氢加成反应的条件。

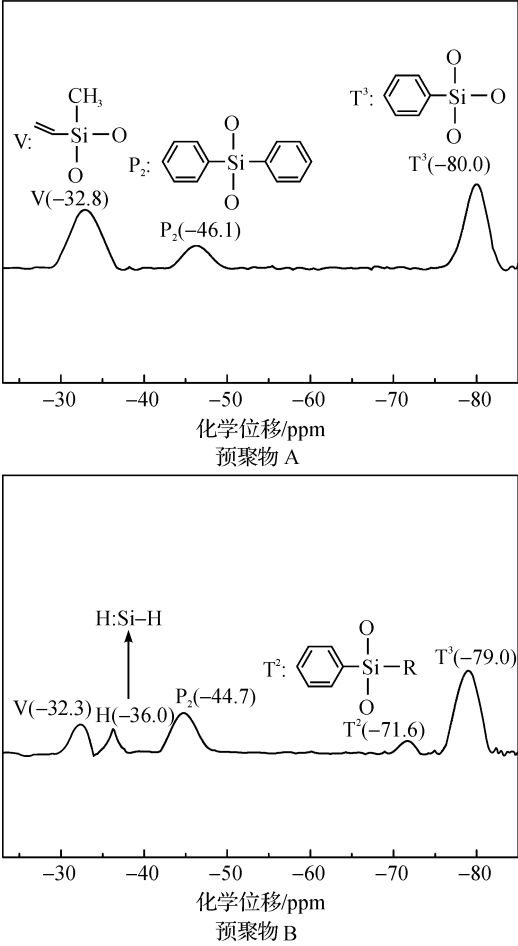


图 1 聚有机硅氧烷预聚物 A、B 的核磁谱图

2.1.2 预聚物 A、B 及其固化产物的傅立叶红外光谱分析

图 2 为预聚物 A、B 及聚有机硅氧烷硅树脂的傅立叶红外光谱分析^[1,9]。如图 2 所示, 预聚物 A、B 中 Si—OH 吸收峰都较弱, 说明水解缩聚反应基本完全。此外, 预聚物 B 中出现较强的 Si—H 吸收峰和 Si—C=C 吸收峰, 这与核磁结果一致, 这两个吸收峰固化后基本消失, 说明硅氢加成反应基本完全。此外, 预聚物 A、B 中 Ph—SiO_{3/2} 吸收峰与 Ph—Si—O—Si 吸收峰共存, 说明水解不彻底。

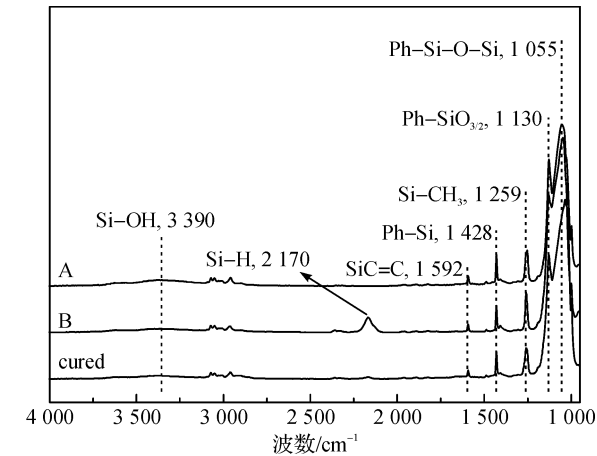


图 2 预聚物 A、B 及其固化产物的傅立叶红外光谱分析

2.1.3 预聚物 A、B 的分子量及分子量分布

表 1 为两种预聚物数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和多分散系数(PDI)的实际数值。如表 1 所示,所制备的聚硅氧烷预聚物的平均分子量大致在 1 100 g/mol 左右。实验表明,过高的分子量会使得预聚物的粘度过大而不利于进一步的硅氢加成反应。PDI 值较小,说明预聚物 A、B 的分子量分布较窄,热稳定性较好。

表 1 预聚物 A、B 的分子量、分子量分布及粘度数据

样品	数均分子量(M_n)	重均分子量(M_w)	多分散系数(PDI)	粘度/ (η /Pa·s)
A	998	1 114	1.116 5	1.16
B	1 194	2 083	1.745 0	1.80

2.2 聚有机硅氧烷光学性能研究

2.2.1 聚有机硅氧烷预聚物的折光指数研究

图 3 为聚有机硅氧烷预聚物 A、B 的实物照片。由图 3 可以看到两种预聚物都具有很好的透明性。由于苯基的高度极化,所制备的聚有机硅氧烷预聚物折光指数均高于 1.52,具有优异的光学性能^[12]。同样,预聚物 A 的折光指数略高于预聚物 B,这是由于更多苯基的引入使得预聚物 A 的折光指数增加明显。

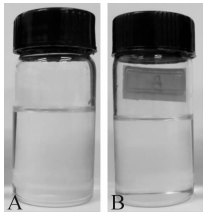


图 3 聚有机硅氧烷预聚物 A、B 实物照片
注:预聚物 A 折光指数 1.533;预聚物 B 折光指数 1.525。

2.2.2 聚有机硅氧烷的透光率

图 4 为聚有机硅氧烷的透光率谱图。如图 4 所

示,聚有机硅氧烷在可见光范围内基本没有吸收^[12],且在 400 ~ 800 nm 范围内其透光率超过 99%,其内插图直观显示出其具有高透明度。综上所述说明本研究所制备的聚有机硅氧烷具有良好的透光率。

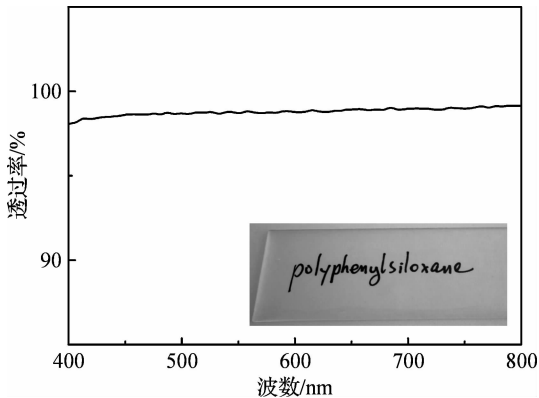


图 4 聚有机硅氧烷的透光率
(内插图为聚有机硅氧烷实物照片)

3 结 论

通过水解缩聚反应制备高折光指数的聚有机硅氧烷预聚物,预聚物进一步硅氢加成制备具有高折光指数、高透明度和高度交联的聚有机硅氧烷树脂,并研究了单体对预聚物及树脂结构和性能的影响。核磁共振波谱研究表明,预聚物具有交联结构并存在用于硅氢加成的硅乙烯基和硅氢基。红外光谱研究表明,在固化过程中预聚物发生了硅氢加成。凝胶色谱结果表明预聚物的分子量在 1 100 g/mol 左右,且预聚物 B 的分子量比预聚物 A 的分子量要高,这是由于预聚物 B 初始组成中的单体活性更强。光学性能研究表明,聚有机硅氧烷的透光率超过 99%,且在可见光区域基本没有吸收,产物显现出良好的透明度。预聚物 A、B 的折光指数都超过 1.52,保证了聚有机硅氧烷具有良好的透光率。

参考文献:

[1] 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]. Chem Mater, 2010, 22: 3549-3555.
[2] Menaa B, Takahashi M, Tokuda Y, et al. Preparation and properties of polyphenylsiloxane-based hybrid glass films obtained from a non-aqueous coating sol via a single-step dip-coating[J]. Opt Mater, 2007, 29: 806-813.
[3] 李元庆. LED 封装用透明环氧纳米复合材料的制备及性能研究[M]. 北京: 中国科学院理化技术研究所,

- 2007.
- [4] 吴启保, 青双桂, 熊 陶, 等. 大功率 LED 器件封装材料的研究现状[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(2): 15-17.
- [5] 谢广超. 环氧塑封材料的发展现状与未来[J]. 电子工业专用设备, 2005, 34(8): 4-6.
- [6] 罗杰盛, 姚培洪, 曲其昌. 载体硅胶制备与应用[J]. 无机硅化合物, 2006, (4): 9-13.
- [7] Hay J N, Raval H M. Synthesis of organic-inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol-gel process[J]. Chem Mater, 2001, 13(10): 3396-3403.
- [8] Schmidt U I, Schröder B, Oechsner H. Influence of powder formation in a silane discharge on a-Si : H film growth monitored by in situ ellipsometry[J]. J Non-Cryst Solids, 1993, 164-166, Part 1: 127-130.
- [9] Flipsen T. Design, synthesis and properties of new materials based on densely crosslinked polymers for polymer optical fiber and amplifier applications[M]. Wageningen: University of Groningen, 2000.
- [10] Kuniyoshi M, Takahashi M, Tokuda Y, et al. Hydrolysis and polycondensation of acid-catalyzed Phenyltriethoxysilane (PhTES) [J]. J Sol-Gel Sci Techn, 2006, 39: 175-183.
- [11] Engelhardt G, Mägi M, Lippmaa E. ^{29}Si -NMR-spektroskopische untersuchungen an methyl-und methylphenyl-siloxanen und ihre anwendung in der silikonanalytik[J]. J Organomet Chem, 1973, 54: 115-122.
- [12] Menaa B, Takahashi M, Tokuda Y, et al. High optical quality spin-coated polyphenylsiloxane glass thick films on polyethyleneterephthalate and silica substrates[J]. Mater Res Bull, 2006, 41: 1925-1934.

Study on Preparation, Structure and Performance of Polysiloxane with High Transparency

WANG Jin, DU Ming-liang, FU Ya-qin

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Prepolymers containing C=C groups and Si-H groups are synthesized via co-hydrolysis/condensation of siloxane, which are then cured to prepare densely crosslinked polysiloxane by hydrosilylation with a Pt catalyst. ^{29}Si nuclear magnetic resonance(NMR) spectra, Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and Gel permeation chromatography(GPC) are used to characterize the structure and properties of prepolymers and polysiloxane. It indicates that the C=C groups, phenyl groups and Si-H groups are successfully introduced into the prepolymers, the molecular weight of which is ca. 1100 g/mol and the refractive indice of which are above 1.52. The polysiloxane possesses three-dimensional network structure and abundant phenyl groups. In addition, the polysiloxane exhibits high transmittance of about 99% and nearly no absorption in the visible range.

Key words: polysiloxane; co-hydrolysis/condensation; hydrosilylation; refractive index; transparency
(责任编辑: 张祖尧)