

α, ω - 乙烯基封端甲基苯基聚硅氧烷的制备

甘方树, 王 静, 程旭阳

(嘉兴联合化学有限公司, 浙江嘉兴 314201)

摘要: 以甲基苯基二甲氧基硅烷为原料, 采用水解-聚合法制备了不同摩尔质量的 α, ω -二乙烯基甲基苯基硅油; 并进行了动力黏度、乙烯基含量、折射率、挥发分等性能表征。结果表明, 以甲基苯基二甲氧基硅烷为原料, 生产成本低, 反应单一, 该产品杂质含量低, 后处理简单。同时, 从甲基苯基水解物出发, 可以制备多种官能团封端的苯基硅油, 大大提高了水解物的利用率并可得到实用性及性能齐全的产品。产品折射率均在 1.51 以上, 最高可达 1.55。该乙烯基封端甲基苯基硅油的透光率也完全符合作为 LED 封装材料的要求。样品在固化后折射率高、透光性好, 有较强的耐溶剂、耐水性及耐辐射性, 具有耐高温性好、不增粘等优点。所制成的产品具有耐老化性强、抗紫外线性佳及长期使用无变黄等优异性能。

关键词: 甲基苯基硅油, 乙烯基封头剂, 乙烯基含量, 聚硅氧烷

中图分类号: TQ264.1⁺4 **文献标识码:** A doi:10.11941/j.issn.1009-4369.2015.02.006

均聚甲基苯基硅油是二甲基硅油中侧链 50% 的甲基被苯基取代后的产物, 分子链段规整, 难以形成共轭体系, 因此, 具有耐高低温性、润滑性、阻尼减震系数高和耐辐照性能好等优点, 具有广阔的市场前景。其中乙烯基封端的甲基苯基硅油主要用于配制加成型液体硅橡胶, 通过苯基的引入提高硅橡胶的耐高低温、耐辐照等性能^[1], 在常温下外观为透明粘稠状液体, 主要用于制造耐高温甲基苯基硅橡胶、大功率/高折射发光二极管(LED)用封装材料等, 在超低温密封、阻尼减震材料及光电等行业有很好的应用前景。

目前, 国内甲基苯基硅油是指二甲基二苯基硅油, 其合成是通过二甲基氯硅烷或烷氧基硅烷与二苯基氯硅烷或烷氧基硅烷水解缩合制成, 也有通过八苯基原料和八甲基环四硅氧烷进行共聚^[2], 二者的共同缺点是由于相容性的问题导致共聚时很难获得结构均一、性能良好的二甲基二苯基硅油, 同时在二苯基硅氧烷链节上, 两个苯环与硅原子通过共价键相连接, 经过激发后可以形成大的 $p-\pi$ 共轭体系, 在紫外光下长期老化后容易出现黄变, 影响其作为 LED 封装材料的使用性能。

而以甲基苯基硅氧烷链节构成的均聚物, 具

有耐热性好、化学稳定性、耐辐照等功能, 具有不对称侧链聚硅氧烷分子结构, 很难形成 $p-\pi$ 共轭体系, 经紫外光照射, 体系不容易产生黄变, 而且这种分子结构的链段不规整, 玻璃化转变温度低, 耐低温性能更好^[3]。在甲基苯基聚硅氧烷主链的每一个 Si 原子都连有一个苯基, 大大提高了硅油的折射率, 并且苯基含量很高, 可以大幅提高 LED 封装料的耐辐照性能^[4]。该法简便, 为制备甲基苯基类硅油提供了重要的工艺路线。因此, 这种均聚的甲基苯基聚硅氧烷作为耐高低温硅油、LED 用封装材料等使用时具有突出的优势。目前三甲硅基封端均聚甲基苯基聚硅氧烷以及带有官能团的甲基苯基聚硅氧烷(如乙烯基、羟基、环氧基及氢基等)得到广泛的应用。本实验以甲基苯基二甲氧基硅烷为主要原料来制备 α, ω -乙烯基甲基苯基聚硅氧烷, 合成的 α, ω -乙烯基甲基苯基硅油具有很好的反应活性, 可以与甲基苯基含氢聚硅氧烷交联固化, 得到高折射率的硅凝胶, 适合用作 LED 的封装材料。

收稿日期: 2014-07-28。

作者简介: 甘方树 (1987—), 男, 助理工程师, 主要从事有机硅产品的研发工作。E-mail: f450480@qq.com。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

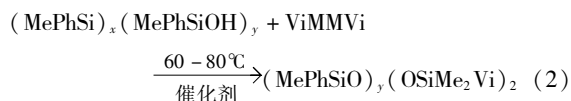
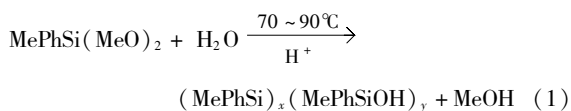
甲基苯基二甲氧硅烷[MePhSi(OMe)₂]：杭州大地化工有限公司；二乙烯基四甲基二硅氧烷(ViMMVi)：色谱纯，浙江建橙有机硅有限公司；去离子水、四甲基氢氧化铵碱胶：自制。

旋转黏度计：NDJ-79，上海平轩科学仪器有限公司；阿贝折射仪：WTA-2W型，上海精密仪器科学有限公司。

1.2 样品的制备

将甲基苯基二甲氧硅烷与一定比例的乙烯基封头剂，充分搅拌，在70~90℃下加入去离子水，平衡反应4~8h后，用去离子水洗涤有机相至中性，有机层脱低后即得到甲基苯基水解物。

水解物中加入一定比例的乙烯基封头剂，在酸或碱性催化剂的作用下平衡一段时间，过滤、脱低，即可得到一系列不同黏度的乙烯基甲基苯基硅油（见式1~式2）。



1.3 性能测试

黏度：采用旋转黏度计在25℃测试；乙烯基含量：采用硫代硫酸钠滴定法测定，单位为mmol/g；折射率：采用阿贝折射仪检测；挥发分：以乙烯基硅油为基准，在鼓风干燥箱中于150℃/2h的减少量与原质量的比值。

2 结果与讨论

2.1 乙烯基封端甲基苯基硅油摩尔质量的控制

本实验分两步进行，即甲基苯基水解物的合成及乙烯基封端甲基苯基硅油的制备。实验第一步无需催化剂，通过乙烯基封头剂的加入量即可控制甲基苯基水解物的摩尔质量（脱低一段时间至体系无色透明，黏度即可确定），再通过控制加入乙烯基封端剂的量来控制合成不同摩尔质

量的甲基苯基硅油，加入乙烯基封头剂的量越少，硅油的摩尔质量就越大，黏度越高。硅油的黏度随着温度的升高而降低，在同一温度下，黏度随着摩尔质量的增大而增加。

2.2 乙烯基封端甲基苯基硅油的乙烯基含量随黏度的变化规律

本实验合成控制的水解物可以制备不同黏度的乙烯基封端甲基苯基硅油，硅油中的乙烯基含量随黏度变化规律见图1。

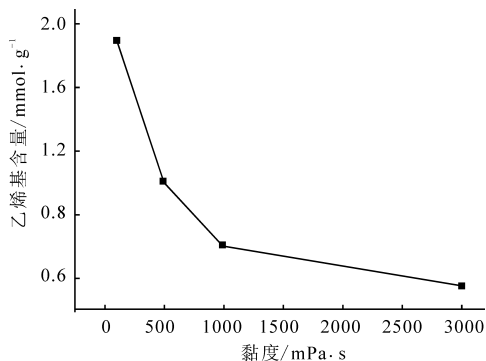


图1 乙烯基含量随黏度的变化规律

由图1可见，随着黏度的上升，产物中乙烯基的含量下降，下降到某一个值（接近水解物中乙烯基的含量）后不变，此时黏度（25℃）也趋近不变。

2.3 黏度对甲基苯基硅油折射率的影响

图2为折射率随黏度的变化规律。

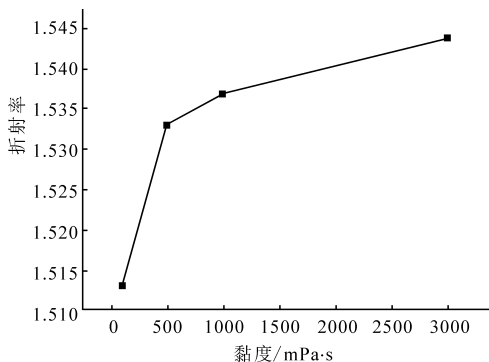


图2 折射率随黏度的变化规律

由图2可见，随着黏度的增大，乙烯基封端甲基苯基硅油的折射率逐步增大，原因是体系中苯基的含量逐渐增加，且上升的趋势越来越平缓，这是因为甲基苯基硅油的摩尔质量随黏度的上升变化趋势逐渐平缓。可以根据要求制备高低黏度不同的甲基苯基水解物，提高乙烯基封端甲

基苯基硅油的黏度，此时就能得到更高折射率的乙烯基封端甲基苯基硅油。

2.4 催化剂的选择

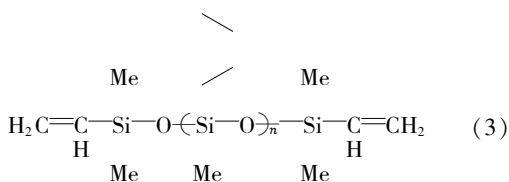
本实验第一步水解反应无需催化剂，第二步聚合反应则可以用到酸性和碱性两种催化剂，本实验中用到的酸性催化剂是酸性白土，碱性催化剂是四甲基氢氧化铵的水溶液，两种催化剂各有其优缺点。

用酸性白土为催化剂时，其优点在于反应温度低，聚合时间短，易制备低黏度的甲基苯基硅油，且低沸少，即产物的摩尔质量比较集中，过滤后可以得到无色透明的硅油，规律性非常明显；其缺点在于高黏度硅油过滤难度大，且催化剂要进行后处理。

与酸性白土相比,用四甲基氢氧化铵水溶液做催化剂时,其优点在于制备高黏度的甲基苯基硅油,产物无需过滤,催化剂高温分解即可;其缺点在于带入水分,增加了羟基封端产物和低沸产物。

2.5 硅油性能与分子结构的关系

实验制备的乙烯基封端甲基苯基硅油的结构如式 3。



从式 3 可以看出, 该硅油的相对摩尔质量 (或黏度) 取决于 n 值的大小, n 值较大时, 乙烯基封端甲基苯基硅油的相对摩尔质量大、黏度高、苯基含量高、折射率高, 赋予了产品优良的电绝缘性、耐高低温等性能; n 值较小时, 甲基苯基硅油的相对摩尔质量小、黏度低、乙烯基含

量高,赋予了产品较好的柔软性、滑爽性,耐温耐候等性能。因此,通过控制乙烯基封头剂的加入量,就可以制备出具有不同摩尔质量的硅油,以便赋予产品不同的性能。

3 结论

本实验从甲基苯基二甲氧基硅烷出发,经过水解、缩聚反应,制得无色透明乙烯基封端甲基苯基硅油,优点在于以甲基苯基二甲氧基硅烷为原料,生产成本低,反应单一,该产品杂质含量低,后处理简单。同时,从甲基苯基水解物出发,可以制备多种官能团封端的苯基硅油,大大提高了水解物的利用率,得到实用性及性能齐全的产品。产品折射率均在 1.51 以上,最高可达 1.55。该乙烯基封端甲基苯基硅油的透光率也完全符合作为 LED 封装材料的要求。样品在固化后折射率高,透光性好,有较强的耐溶剂耐水性及耐辐射性,同时耐高温性好,不增粘等优点。所制成的产品具有耐老化性强、抗紫外线性佳及长期使用无变黄的优异性能。

参考文献

- [1] 吴涛, 童天乐, 李利涛, 等. 甲基苯基乙烯基硅油的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2012, 40(9): 121-122.
- [2] 黄文润. 硅油及二次加工品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 47.
- [3] 付强, 邢燕萍. 甲基苯基二氯硅烷的合成及应用研究进展[J]. 有机硅材料, 2010, 24(5): 319-322.
- [4] 孙大伟, 陈功. 乙烯基封端甲基苯基硅油的制备及其性能表征[J]. 粘接, 2011, 32(5): 58-60.

Preparation of α, ω -vinyl Terminated Methylphenyl Polysiloxane

GAN Fang-shu, WANG Jing, CHENG Xu-yang
(Jiaxing United Chemical Co. , Ltd. , Zhejiang 314201)

Abstract: Different molar mass of α,ω -vinyl terminated methylphenyl silicone fluids were prepared by hydrolysis-polymerization with methyl phenyl dimethoxy silane as raw materials, and then their properties, such as dynamic viscosity, vinyl content, refractive index, and volatile contents were characterized. Results

show that when methylphenyldimethoxysilane is used as raw materials, the production cost is low and the product has low impurities. The reaction can be carried out as a single reaction and the post-processing is simple. Meanwhile, starting from methylphenyl hydrolysate, a variety of functional-ended phenyl silicone fluid can be prepared, greatly improving the utilization of the hydrolysate. The product has a high refractive index within the range of 1.51 to 1.55. The light transmittance of vinyl terminated methylphenyl polysiloxane meets the requirement of LED packaging material. The cured samples have high refractive index and good light transmission, a strong solvent resistance and radiation resistance, water resistance and high temperature resistance, without increasing the viscosity. The prepared products have strong aging resistance, UV resistance and won't turn yellow after use for a long time.

Keywords: methylphenyl silicone, vinyl tetramethyl disiloxane, vinyl content, viscosity

研发动态

瓦克展出个人护理用有机硅

瓦克在 3 月 12 ~ 14 日于广州举行的 2015 年中国国际化妆品、个人及家庭护理用品原料展览会 (PCHI) 上展出个人清洁产品调理剂 BELSIL® 551 HP 2 及 BELSIL® ADM 6102 E。

BELSIL® 551 HP 2 为改性端氨基聚二甲基硅氧烷微乳液, 是一种创新性个人清洁产品调理剂, 可用于沐浴露、肥皂、洁面乳和洗发水等产品。该产品为非离子型微乳液, 其主要成分为 21% 的 PEG-7 端氨基聚二甲基硅氧烷和羟丙基环糊精。凭借其独特的化学成分和配方比例, 该产品可用作多功能调理添加剂, 大大提高了个人清洁产品的性能。沐浴露和肥皂是 BELSIL® 551 HP 2 重要的应用领域。加入 BELSIL® 551 HP 2 的沐浴露或香皂, 在起泡阶段生成的泡沫有如奶油般丰富细腻、极为舒适。BELSIL® 551 HP 2 还有助于减少沐浴露配方中表面活性剂在皮肤表面上的残留。该产品保湿效果持久, 可带来柔软的肌肤触感, 并减少肥皂带来的刺激性; 此外, 还可使沐浴露或肥皂的芳香缓缓释放、悠远持久。

BELSIL® ADM 6102 E 为含氨基的聚二甲基硅氧烷非离子乳液的新型护发调理剂。该款氨基硅油乳液的结构已被优化, 可提供卓越的护发效果。即使添加量较低, 也能起到明显的调理效果。该产品能在发丝表面稳定附着, 形成一层疏水膜, 使头发易于梳理并极其柔软。甚至严重受

损的发丝经 BELSIL® ADM 6102 E 处理之后, 也会如丝般柔滑, 并重新恢复健康自然的外观。这款乳白色有机硅乳液呈弱酸性, 适合用作调理型洗发水、冲洗型护发素、焗油膏、发膜和双层喷雾的配方成分, 还可用作染发剂的调理添加剂。由于 BELSIL® ADM 6102 E 的有机硅成分能高效沉积于发丝表面, 少量添加即可达到优异的调理效果。

(王芸菲)

瓦克展出低摩擦性液体硅橡胶

瓦克在 3 月 17 ~ 19 日于上海举行的 2015 慕尼黑上海电子展上展出可硫化成具有抗摩擦表面弹性体的液体硅橡胶系列产品。亮点之一是可用于制造电子连接器密封件的低摩擦液体硅橡胶 ELASTOSIL® LR 3065。

ELASTOSIL® LR 3065 是一种易着色的膏状双组分化合物, 硫化时间较短、摩擦系数较低。制成的成型部件的显著特点是, 一经制成其表面便具有低摩擦性, 非常适合用于自动化装配。由于摩擦会妨碍硅橡胶组件的装配, 因此与标准有机硅相比, 摩擦系数低 50% ~ 70% 在装配中是一种优势。其典型应用领域是电子连接器密封件。


ELASTOSIL® LR 3065 的低摩擦效果并非硅油从橡胶表面渗出而实现。因而用其制成的成型部件不含硅油, 所以不易吸附粉尘, 用于输送硅橡胶部件的传送带也可因此保持清洁。此外, 因其具有优异的机械性能, 是兼具强韧物性以及低摩擦系数的理想选择。

(何宁)

α , ω - 乙烯基封端甲基苯基聚硅氧烷的制备

作者：[甘方树](#)，[王静](#)，[程旭阳](#)，[GAN Fang-shu](#)，[WANG Jing](#)，[CHENG Xu-yang](#)

作者单位：[嘉兴联合化学有限公司, 浙江嘉兴, 314201](#)

刊名：[有机硅材料](#)

英文刊名：[Silicone Material](#)

年，卷(期)：2015(2)

引用本文格式：[甘方树](#). [王静](#). [程旭阳](#). [GAN Fang-shu](#). [WANG Jing](#). [CHENG Xu-yang](#) α , ω - 乙烯基封端甲基苯基聚硅氧烷的制备[期刊论文]-[有机硅材料](#) 2015(2)