

八苯基环四硅氧烷用量对苯基乙烯基硅油性能的影响研究

杨 锐 戴子林 朱淮军 吴海鹰 黄建平

(广东省稀有金属研究所,广东,510650)

摘 要 采用不同配合比的八苯基环四硅氧烷(P4)与乙烯基硅油反应合成苯基乙烯基硅油。研究苯基的引入对乙烯基硅油的紫外吸光度、黏度、折光率、热稳定性的影响。实验结果表明,当八苯基环四硅氧烷用量仅为 15% (wt,质量分数)时,合成的苯基乙烯基硅油黏度与折光率增大,热稳定性增强;且八苯基环四硅氧烷添加量越高,对性能影响越显著。当八苯基环四硅氧烷用量达到 50% (wt,质量分数)时,合成的苯基乙烯基硅油黏度增大到 8000MPa·S、折光率增大到 1.5035,热稳定性显著增强。

关键词 硅油,P4 用量,性能影响

Study on the effect of the content of octaphenylcyclotetrasiloxane on the property of phenyl vinyl silicone

Yang Rui Dai Zilin Zhu Huaijun Wu Haiying Huang Jianping

(Guangdong Research Institute of Rare-Metal,Guangzhou 510650)

Abstract Used different content of octaphenylcyclotetrasiloxane with vinyl silicone oil,a series of phenyl vinyl silicone oil with different content of phenyl were synthesized,the effect of phenyl on UV absorption,viscosity,refractive index and thermostability were studied.The results showed that the viscosity and refractive index increased and the thermostability was strengthened when phenyl vinyl silicone oil was synthesized with 15% octaphenylcyclotetrasiloxane.Besides,the higher content of octaphenylcyclotetrasiloxane,the more obvious of effect.The viscosity of phenyl vinyl silicone oil increased to 8000MPa·S,the refractive index increased to 1.5035 and the thermostability was obviously strengthened,when the content of octaphenylcyclotetrasiloxane reached to 50%.

Key words silicone,phenyl content,property

LED 灯具具有效率高、光色纯、能耗小、寿命长、响应快、无污染和全固态等优点^[1]。近年来,我国 LED 行业,特别是 LED 封装产业开始迅猛发展。常用的 LED 封装材料为环氧树脂和有机硅树脂,环氧树脂由于价格低廉应用最广泛,但其具有耐热性差、容易变黄、抗冲击性差和容易产生应力开裂等缺点^[2]。而有机硅材料耐热性、防水性和耐老化性能极佳,可以制成高透明(透光率大于 95%)和高折射率(大于 1.50)的封装材料,不仅能克服环氧树脂上述缺点,还能增加 LED 的使用寿命^[3]。然而有机硅材料透气性良好,这就使得空气中的氧气和硫化氢气体能够穿透封装硅胶,渗透到 LED 芯片表面,氧化镀银层和金线,导致死灯和缩短 LED 灯的使用

寿命^[4]。若用含苯基的乙烯基封端剂替代单纯的乙烯基封端剂而合成的有机硅而合成的有机硅产品,则能够显著降低封装硅胶的透气性。本研究采用不同原料配合比的八苯基环四硅氧烷(P4)与乙烯基硅油通过催化反应制得不同苯基含量的苯基乙烯基硅油,研究 P4 用量对乙烯基硅油紫外吸光度、黏度、折光率和热稳定性的影响

1 实验部分

1.1 主要原材料

P4(分析纯),上海瀚思化工有限公司;500CS 乙烯基硅油(PMX-200),广州钜泰有机硅新材料有限公司;甲基环己烷(分析纯),广州市中业化工有限公司

基金项目:2016 年广东省科技发展专项资金(2016B070701023);广东省省级科技计划项目(2017A070701024);广东省科技计划项目(2017B090907026);广东省科技计划项目(2017A070702020);广东省科技计划项目(2017A070701022)

作者简介:杨锐(1989-),男,工程师,主要从事高分子材料合成与改性研究。

公司;氢氧化钾(分析纯),江苏强盛功能化学股份有限公司;浓盐酸、碳酸氢钠、无水氯化钙,均为分析纯,广州化学试剂厂;炭黑(分析纯),上海复瑞化工有限公司

1.2 设备与仪器

旋转式黏度计(NDJ-7 型),上海天平仪器厂;阿贝折光仪(WAY 型),上海仪电物理光学仪器有限公司;紫外分光光度计(UV-Vis, 756 型),上海现科分光仪器有限公司;热分析仪(Q600 型),TA 公司。

1.3 试样制备

将 500CS 乙烯基硅油与 P4 按质量配合比置于三口瓶中,添加催化剂氢氧化钾,搅拌加热,升温到 160℃,保温 4h。待降温至 80℃时,加入甲基环己烷,加入适量浓盐酸中和 1h,再加入炭黑和无水氯化钙,搅拌 1h。抽滤,减压(-0.1MPa)蒸馏,脱除溶剂,制得样品。

1.4 样品测试

采用旋转式黏度计(NDJ-7 型,上海天平仪器厂)对样品进行测试。采用阿贝折光仪(WAY 型,上海仪电物理光学仪器有限公司)对样品的折射率(RI)进行测试。采用紫外分光光度计(UV-Vis, 756 型,上海现科分光仪器有限公司)对样品进行测试。采用热分析仪(Q600 型,TA 公司)对样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 P4 用量分析

不同原料配合比的苯基乙烯基硅油的吸光度-波长曲线见图 1。从图可以看出,与未添加 P4 的乙烯基硅油相比,合成的苯基乙烯基硅油在 265nm 处均存在明显的苯基吸收峰,且其最大吸光度和吸收峰面积随 P4 添加量增大而增大。说明通过反应,乙烯基硅油成功引入苯基,且随着 P4 添加量增加,苯基含量增大;当 P4 添加量较低时,苯基乙烯基硅油的最大吸光度和吸收峰面积已显著增大,当 P4 添加量继续增大时,其最大吸光度和吸收峰面积增

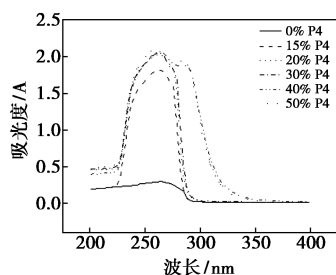


图 1 不同 P4 用量的苯基乙烯基硅油的吸光度-波长曲线图

加较少,这是由于 P4 与乙烯基硅油相容性较差,在反应体系中不易分散均匀,当 P4 添加量增大时,反应体系黏度增大,P4 转化率降低。

2.2 P4 用量对苯基乙烯基硅油动力黏度的影响

不同 P4 用量的苯基乙烯基硅油的动力黏度见图 2。从图可以看出,未引入苯基的乙烯基硅油动力黏度最低,当原料中 P4 用量为 15%(wt,质量分数,下同)时,硅油动力黏度略有上升;随着 P4 用量的增大,硅油动力黏度不断增加,当 P4 用量为 50%时,硅油动力黏度迅猛增大到 8000MPa·S。这是因为随着 P4 用量增加,合成的苯基乙烯基硅油分子链长度不断增加,分子链缠结更严重,同时苯基空间位阻较大,均导致分子链自由运动能力下降,使得黏度增大。

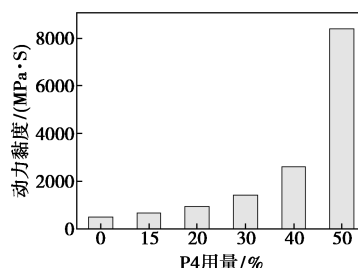


图 2 P4 用量对苯基乙烯基硅油动力黏度的影响

2.3 P4 用量对苯基乙烯基硅油折光率的影响

在室温 25℃条件下,不同 P4 用量的苯基乙烯基硅油折光率见图 3。从图可以看出,在室温 25℃条件下,未添加 P4 的乙烯基硅油折光率较低,仅为 1.4105;当引入苯基后,苯基乙烯基硅油折光率显著增大,当 P4 用量为 50%时,折光率为 1.5035。随着 P4 添加量的不断提高,折光率不断增大。

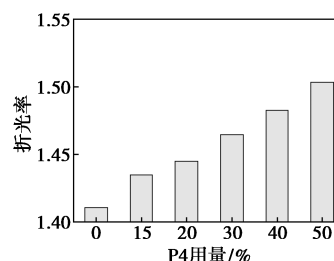


图 3 P4 用量对苯基乙烯基硅油折光率的影响

2.4 P4 用量对苯基乙烯基硅油热稳定性能的影响

不同 P4 用量的乙烯基硅油氮气气氛下的热失重曲线见图 4。从图可以看出,氮气气氛下未添加 P4 的乙烯基硅油和不同 P4 用量的苯基乙烯基硅油起始热分解温度几乎相同,但随着温度升高,在 300℃时未添加 P4 的乙烯基硅油降解明显加快,而

引入苯基基团的乙烯基硅油明显要缓慢许多,这是由于聚硅氧烷在高温时, Si—O—Si 键断裂、重排、产生小分子环状硅氧烷,从而连续降解;随着 P4 用量增加,合成的苯基乙烯基硅油分子链不断增大,分子链缠结越严重,可以抑制主链解扣式降解,同时 Si—Ph 键在高温下断裂产生支链,能抑制小分子环状硅氧烷产生,降低了苯基乙烯基硅油的降解速度,而且苯基较甲基热稳定性更好^[5],更难降解;随着温度继续升高达到 600℃, P4 用量为 50% 时,制得的苯基乙烯基硅油的失重率为 52%,具有较好的热稳定性能。

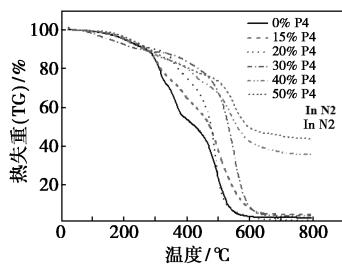


图4 不同 P4 用量的苯基乙烯基硅油氮气气氛下的热失重曲线图

3 结论

随着 P4 用量的提高,合成的苯基乙烯基硅油分子链加长,导致分子链缠结更加严重;同时由于苯

基空间位阻更大,导致合成的苯基乙烯基硅油动力黏度更大。当 P4 用量达到 50% 时,合成的苯基乙烯基硅油动力黏度大幅度增加达到 8000MPa·S。

当 P4 用量为达到 50% 时,合成的苯基乙烯基硅油紫外吸光度与折光率较初始的甲基乙烯基硅油均显著增加,折光率增大到 1.5035。

分子链加长后分子链缠结严重,抑制了主链解扣式降解,同时 Si—Ph 键高温下断裂产生支链,抑制了小分子环状硅氧烷产生,两者均增强了苯基乙烯基硅油的热稳定性。当 P4 用量为 50% 时,合成的苯基乙烯基硅油热稳定性较初始的甲基乙烯基硅油显著增加。

参考文献

- [1] 徐镇田,沈星星,周魏华,等.LED封装用乙烯基硅油的制备与固化性能[J].化工新型材料,2010,38(5):109-111.
- [2] 程林咏,刘彦军.LED封装用甲基苯基含氢硅油的制备[J].粘接,2013,34(11):49-52.
- [3] 唐振华,谢志坚,曲亮靓,等.苯基含量对甲基乙烯基苯基硅橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2007,54(10):610-612.
- [4] 高健,廖进彬,蔡淑容.LED有机硅封装材料的研究进展[J].包装学报,2013,5(2):10-14.
- [5] 幸松民.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000,26-98.

收稿日期:2017-01-06

修稿日期:2018-02-22

(上接第 150 页)

紫外光吸收剂掺量越高,沥青胶结料抵抗低温开裂的能力越强。

表6 掺入紫外光吸收剂后的 BBR 试验结果

掺量/%	0	1	2	3	4
蠕变速率/m	0.361	0.379	0.391	0.407	0.424
蠕变劲度/MPa	224	209	183	179	148

3 结论

(1)随着紫外光吸收剂掺量的增加,沥青的黏度和软化点值逐渐减小,说明紫外光吸收剂起到了一定的降黏作用,可以通过进一步实验验证其是否在一定程度上有温拌剂的效用,如利用黏温曲线确定施工温度,是否符合一般性的施工温度范围。

(2)紫外光吸收剂的加入增加了沥青的低温流动性,增加了沥青的低温抗裂性能。这点性能改善有利于在藏区等低温气候条件下沥青抗裂性能的提高。

(3)紫外光吸收剂提高了沥青胶结料的抗紫外

光老化性能,随着掺量的增加抵抗紫外老化的能力增强。

(4)紫外光吸收剂的加入减小了沥青模量,降低了高温抗变形能力,考虑到胶结料的高温性能,意味着使用紫外光吸收剂时需要对其掺量做合理的选择,并不是越多越好。

参考文献

- [1] 冯振刚.紫外光吸收剂对沥青性能的影响及其作用机理研究[D].武汉:武汉理工大学,2013.
- [2] 王佳妮.模拟紫外环境下沥青流变行为及老化机理的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [3] 薛连旭.环氧沥青的粘弹特性[J].华南理工大学学报(自然科学版),2008,36(10):71-75.
- [4] 周巍,李素莹.环氧沥青混凝土材料性能的试验研究[J].中外公路,2006,26(5):65-67.
- [5] 董瑞琨,孙立军.考虑老化的沥青结合料低温感温性指标[J].中国公路学报,2006,19(4):34-39.
- [6] 张肖宁.沥青与沥青混合料的粘弹力学原理及应用[M].北京:人民交通出版社,2006,143-144.
- [7] 沈金安.沥青及沥青混合料路用性能[M].北京:人民交通出版社,2003,165-166.

收稿日期:2017-01-05