

含苯基脂环型环氧有机硅预聚体的制备及其光固化

李永杰 张贤顺 王涛

(北京化工大学理学院有机化学系 北京 100029)

摘要 以高含氢硅油(甲基氢硅油)为原料,通过与苯乙烯、4-乙烯基环氧环己烷在 Lamoreaux 催化剂作用下的硅氢加成反应,制备了具有苯环侧链的脂环型环氧有机硅预聚体(Ep-Ph-SiO)。利用 $^1\text{H-NMR}$ 确定了芳环、环氧和硅氢嵌段的比例关系,得到了 Ep-Ph-SiO 的平均组成;同时测定了 Ep-Ph-SiO 的折射率。以 4-(苯硫基)苯基二苯基硫鎓六氟磷酸盐为光引发剂,考察了 Ep-Ph-SiO 在高压汞灯辐射下的阳离子光固化。研究发现,所制备的含苯基脂环型环氧有机硅预聚体能有效地发生阳离子光固化,光固化活性高于常用的缩水甘油型环氧预聚体;随着苯环含量的增加,树脂折射率提高。

关键词 脂环型环氧有机硅,硅氢加成,光固化,制备,折射率

中图分类号 TQ577, O623.73

环氧树脂具有优异的物理和机械性能,广泛应用于涂料、粘合剂和封装材料等各个领域;有机硅树脂具有柔韧性好、耐紫外老化和耐候性好等优点,因此环氧有机硅树脂兼备两者的优点,又能克服两者各自的缺点,越发受到人们的关注^[1]。环氧有机硅树脂的固化有两种方式,分别为热固化和光固化,目前针对热固化的有机硅树脂研究和应用较多^[2]。环氧有机硅树脂的光固化是指在辐射光源下,由光引发剂引发固化,光固化具有节约能源、环保及快速固化的特点,具有较大的应用潜力。目前光固化技术发展较为迅猛,已经应用于油墨、印刷、木器漆等诸多领域^[3,4]。环氧有机硅树脂的光固化属于阳离子型光固化,在阳离子光引发剂作用下,环氧基团发生开环交联。Crivello 等^[5-7]合成了多种环氧有机硅单体,发现同普通的脂环族环氧化合物相比,环氧有机硅单体具有更高的光聚合活性。

通常情况下未改性的有机硅环氧单体或预聚体的折射率较低,一般小于 1.50(20℃, $n_{589\text{nm}}$),限制了该类化合物在一些光学封装材料方面的应用^[8]。本论文的主要研究内容是将含活泼双键芳烃化合物苯乙烯与高含氢硅油在 Lamoreaux 催化剂作用下,发生加成反应,生成芳环改性的环氧有机硅预聚体。所合成化合物通过引入芳环,并调整芳环和环氧的比例,得到不同芳烃含量的环氧有机硅预聚体,研究芳烃对其折射率的影响,得到折射率可调的材料。

同时,这些化合物含有可阳离子光固化的脂环型环氧基团,加入阳离子光引发剂进行光固化,研究芳环和环氧基团的量(环氧值)对光固化活性的影响。

1 实验材料和方法

1.1 原料

六水合氯铂酸为上海贵纯化工材料有限公司产品;高含氢硅油(HHSiO, Si-H%:1.57%)为开化县弟兄硅酮材料厂生产;光聚合所用的商业环氧化合物为缩水甘油醚型环氧树脂 E51(环氧值:0.51);硅氢加成反应所用 Lamoreaux 催化剂是按照文献[9]方法制备;阳离子光引发剂二苯基-(4-苯硫基)苯基硫六氟磷酸盐是按照文献[10]方法制备。其它合成所用原料均为试剂级,未经提纯。图1中给出了所用商用环氧化合物及光引发剂的结构。

1.2 仪器

傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)为美国 Nicolet 5700 型(KBr 分选器, MTC/A 检测器);核磁共振谱仪($^1\text{H NMR}$)为德国 Bruker 公司生产的 Bruker AV600 型核磁共振谱仪;UV 光强计为北京师范大学光电-仪器厂生产 UV-A 型紫外辐照度计;折射仪是上海精密仪器公司生产的 WYA-2S ABBE 型数字阿贝折光仪。

国家高技术研究发展计划(863项目,编号 No. 2011AA03A109)资助

第一作者:李永杰,男,1986年12月出生,2013年毕业于北京化工大学,现北京化工大学理学院有机化学系在读研究生,研究方向为精细有机合成

通讯作者:王涛

收稿日期:初稿 2012-09-05,修回 2012-11-13

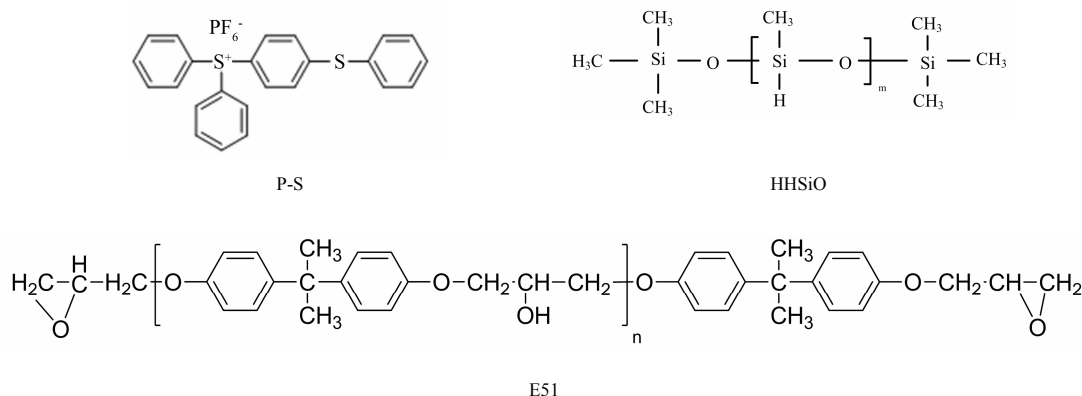


Fig.1 Structure of E51, HHSiO and P-S

1.3 Ep-Ph-SiO 的制备

在 100 mL 装有冷凝管、温度计和电磁搅拌的三口烧瓶中加入 10.0 g (活泼硅氢含量 0.157 mol) 高含氢硅油、一定量的苯乙烯 (St) 和 15 mL 甲苯, 加入 3 滴 Lamoreaux 催化剂 (1.86×10^{-6} mol Pt), 加热至 60℃, 点板监测反应直至苯乙烯 (展开剂: 石油醚) 反应完全。然后降温至 50℃, 加入一定量的 4-乙烯基环氧环己烷 (VCHO) 和 1 mL 无水乙醇, 升高温度至 80℃ 反应 8 h, 冷却后加入 0.0005 g 2-巯基苯并噻唑使催化剂灭活。通过 Al_2O_3 色谱柱提纯 (冲洗剂: 石油醚), 减压除去溶剂。然后在

80℃/10 mmHg 下减压除去低沸点物质, 即得到含苯基脂环型环氧有机硅预聚体 Ep-Ph-SiO。表 1 为不同投料比所得产品的状态和产率。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.14 (m, Si- CH_3), 0.54 (m, Si- CH_2), 0.89–2.21 (m, $-\text{CH}_2$ -cyclohexane ring and $-\text{CH}_3$), 2.73 (m, Ar-CH or Ar- CH_2), 3.16 (m, $-\text{O-CH-epoxy}$ ring), 4.77 (s, Si-H), 7.20 (m, Ar-H); IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}): 3083、3061、3024 ($=\text{C-H}$); 2960、2922 (CH_3 、 CH_2 、CH); 2153 (Si-H); 1601、1494、1452 (benzene ring skeleton); 1259 (CH_3 -Si); 1030 (Si-O-Si); 906 ($-\text{CH-O-CH-epoxy}$ ring)。

Table 1 The yield and state of Ep-Ph-SiO

Oligomer	Reactant ratio St: VCHO / mol : mol	Yield / %	State
Ep-Ph-SiO-1	6.3 : 9.4	91.8	Colourless transparent liquid
Ep-Ph-SiO-2	9.4 : 6.4	92.7	Colourless transparent liquid
Ep-Ph-SiO-3	12.6 : 3.1	94.3	Light yellow transparent liquid

1.4 环氧值的测定

环氧值采用盐酸-丙酮法测定。

1.4.1 溶液的配制 用移液器量取 2.0 mL 浓盐酸, 量筒量取 80 mL 丙酮, 混合后置于具有玻璃塞的 250 mL 锥形瓶中, 暗处密封保存。甲基红指示剂: 1 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇。酚酞指示剂: 量取 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇。标准氢氧化钠溶液: 量取 4.0 g 氢氧化钠溶于 0.5 L 去离子水中, 摇匀待标定 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

1.4.2 测定 称取 0.5 g 左右 (记下准确质量) 环氧树脂, 至于小锥形瓶中, 准确量取 20 mL 上述盐酸-丙酮溶液, 然后摇匀后静置 1 h。加入 2 滴甲基红溶液, 用标定好的氢氧化钠溶液标定, 颜色由红色变为黄色即为终点, 记录氢氧化钠消耗体积。同时滴定不加树脂的 20 mL 盐酸-丙酮溶液, 作为空白对

比试验。环氧值的计算公式为:

$$\text{环氧值} = \frac{(V_1 - V_2) \times 100}{1000} \times \frac{L}{M}$$

式中: V_1 为滴定 20 mL 盐酸-丙酮溶液消耗 NaOH 标准溶液的体积, mL; V_2 为滴定加入环氧树脂的盐酸-丙酮溶液消耗 NaOH 标准溶液的体积, mL; M 为称取环氧树脂的质量, g; L 为氢氧化钠标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.5 凝胶率的测试方法

称取一定质量的光引发剂于小容器中, 加 1–2 滴环氧氯丙烷搅拌至光引发剂全部溶解, 加入单体或预聚体充分搅拌至均匀。用玻璃棒将混合物涂抹在 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 的盖玻片 (质量为 W_0 , g) 上, 厚度大约为 100 μm , 用天平称总质量为 W_1 (g), 在高压汞灯 (波长 365 nm 处光照强度 $I=1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

下照射一段时间,然后在无水乙醇/丙酮 ($V/V=3/1$) 溶液中浸泡 30 min 洗去未光固化的组分。之后在烘箱中保持 80°C 直至盖玻片质量不再变化为止,称取此时质量为 W_2 (g)。凝胶率 (Gel yield) 的计算公式如下。

$$\text{Gel yield} = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0}$$

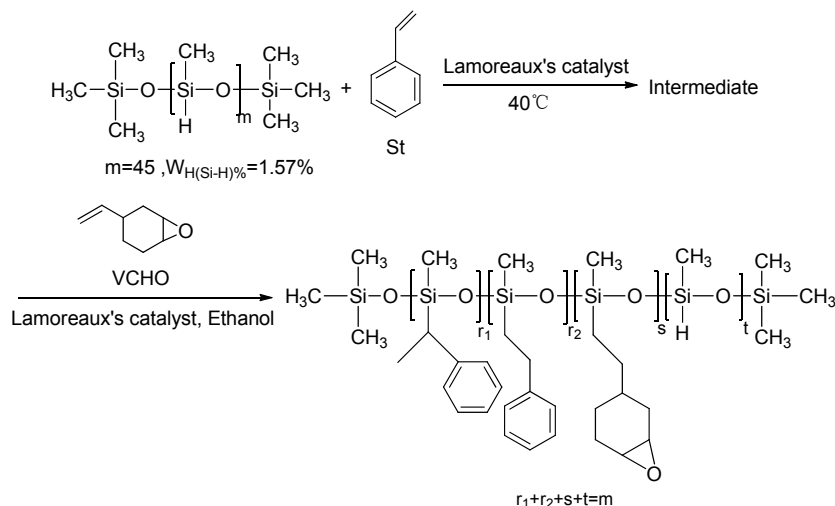


Fig.2 Preparation of Ep-Ph-SiO

通过调整苯乙烯和 4-乙烯基环氧环己烷的比例,与高含氢硅油进行硅氢加成,得 3 种不同比例的环氧有机硅预聚体。图 3 为其中之一,Ep-Ph-SiO-1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图;图 4 为 Ep-Ph-SiO-1 的 IR 谱图。在图 3 和图 4 中同时给出了原料高含氢硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图和 IR 谱图。

从高含氢硅油和 Ep-Ph-SiO-1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图看出, $\delta=7.0\text{--}8.0$ 为 Ar-H 质子峰, 4.7 为 Si-H 峰, 3.1 处为环氧 C-H 峰, 同高含氢硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图相比, Ep-Ph-SiO-1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中 Si-H 峰明显减小; IR 图中, 3000 cm^{-1} 以上为苯环=C-H 伸缩振动峰, 2150 cm^{-1} 处峰型变窄, 1600 cm^{-1} 、 1500 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 为苯环的骨架振动峰, Ep-Ph-SiO-1 的 IR 中 Si-H 峰同样明显减小,说明硅氢与双键发生了反应。由于高含氢硅油为长链状分子,苯乙烯和部分环氧接枝后,由于位阻效应, Si-H 很难完全发生反应。

根据图 3 中的各峰面积可以计算出 Ep-Ph-SiO 分子中含苯环嵌段基团平均个数 (r)、含环氧嵌段基团平均个数 (s) 以及剩余硅氢嵌段基团平均个数 (t) 的比例,计算结果列于表 2 中。Ep-Ph-SiO-1、Ep-Ph-SiO-2 和 Ep-Ph-SiO-3 三种化合物的环氧值通过化学滴定测得,测定结果也列于表 2 中。

2 结果与讨论

2.1 Ep-Ph-SiO 的合成

Ep-Ph-SiO 的合成是利用 C=C 与 Si-H 在 Lamoreaux 催化剂作用下的硅氢加成反应,高含氢硅油先与一定量的苯乙烯反应,然后再与 4-乙烯基环氧环己烷反应,合成反应过程见图 2。

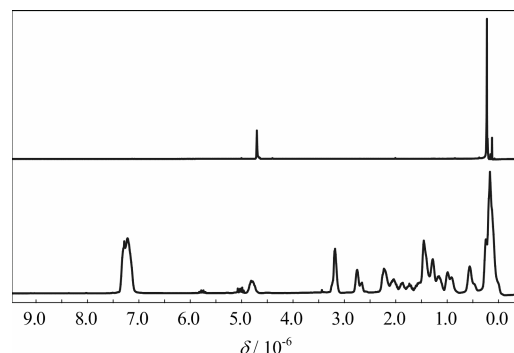


Fig.3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of Ep-Ph-SiO-1 and HHSiO

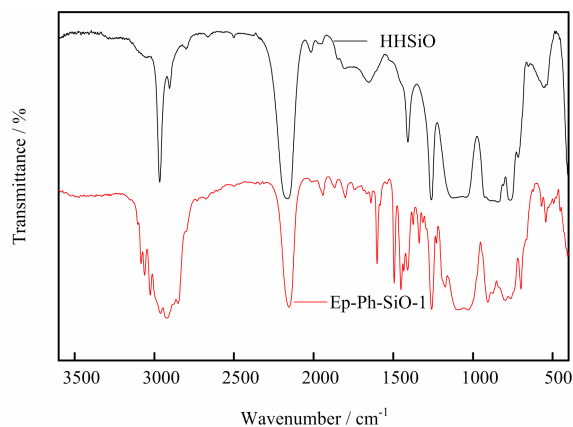


Fig.4 IR spectra of Ep-Ph-SiO-1 and HHSiO

Table 2 The data of Ep-Ph-SiO

Notation	Ph : Si	Composition	Epoxy value ^a	Refractive index ^b
Ep-SiO	0 : 1	$r=0, s=14, t=31$	0.221	1.4895
Ep-Ph-SiO-1	0.400 : 1	$r=18, s=14, t=13$	0.212	1.5050
Ep-Ph-SiO-2	0.573 : 1	$r=26, s=7, t=12$	0.119	1.5131
Ep-Ph-SiO-3	0.738 : 1	$r=33, s=5, t=7$	0.083	1.5261

Note: α , epoxy value determined by chemical titration; β , measured at 20°C at 589 nm.

2.2 Ep-Ph-SiO 的折射率

通过硅氢加成反应在甲基氢嵌段的有机硅油结构中引入苯环和环氧基团, 得到含苯环的环氧有机硅预聚体。表 2 中列出了所制得的 Ep-Ph-SiO 的折射率数值, 可以看出, 与不含苯环的环氧有机硅预聚体 (Ep-SiO) 的折射率相比, 引入苯环之后环氧有机硅预聚体的折射率明显提高。

2.3 Ep-Ph-SiO 的光固化

以 4-(苯硫基) 苯基二苯基硫鎓六氟磷酸盐 (P-S) 为光引发剂, 以高压汞灯为辐射光源, 考察了所制备的 Ep-Ph-SiO 预聚体的光固化活性。为了提高 P-S 的溶解性, 在光固化组成中加入了一定量的缩水甘油型环氧预聚体 E51。光固化体系的凝胶率随光照时间的变化见图 5, 同时为了比较, 图中也给出了单独以 E51 作为预聚体, 其它相同光固化条件下的凝胶率随光照时间变化曲线。

从图 5 可以看出, 所合成的 Ep-Ph-SiO 预聚体能有效地进行光固化反应, 虽然 Ep-Ph-SiO 环氧值远远低于 E51, 如 Ep-Ph-SiO-1 的环氧值为 0.22, E51 的环氧值为 0.51, 但 Ep-Ph-SiO-1 和 E51 混合体系的光固化速率明显高于 E51, 说明 Ep-Ph-SiO 的光固化活性高于 E51。另外, 三种不同苯环和环氧含量 Ep-Ph-SiO 预聚体的光固化活性有些差异, 光固化活性与三种预聚体的环氧值大小一致, 即 Ep-Ph-SiO-1 > Ep-Ph-SiO-2 > Ep-Ph-SiO-3。

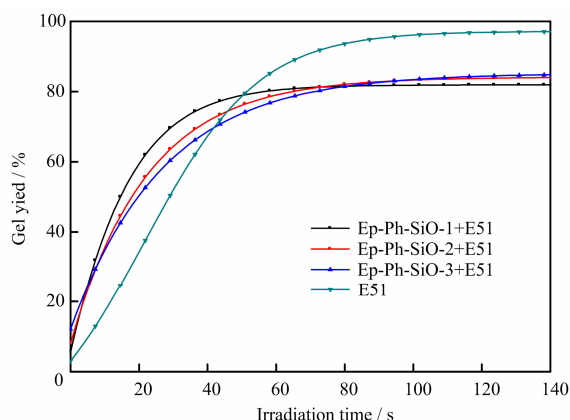


Fig.5 Gel yield curves of Ep-Ph-SiO (1% P-S, Ep-Ph-SiO: E51 = 2:1, $I=1.00 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

3 结论

以高含氢硅油为原料, 合成了三种带有苯环结构的脂环族环氧有机硅预聚体。对预聚体进行了环氧值、IR、¹H-NMR 的测定, 得到了化合物的平均组成。所合成的 Ep-Ph-SiO 预聚体能有效地进行光固化反应, 虽然 Ep-Ph-SiO 环氧值远远低于 E51, 但 Ep-Ph-SiO-1 的光固化活性高于 E51。另外, 三种不同苯环和环氧含量的 Ep-Ph-SiO 预聚体的光固化活性有些差异, 光固化活性与三种预聚体的环氧值大小一致, 即 Ep-Ph-SiO-1 > Ep-Ph-SiO-2 > Ep-Ph-SiO-3。引入苯环量增加后, 环氧有机硅预聚体的折射率明显增加。

参考文献

- 王德中. 环氧树脂生产与应用. 北京: 化学工业出版社, 2000: 4-29
WANG Dezhong. Epoxy resin production and application. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 4-29
- 李晓茹, 丛丽晓, 张圣有, 等. 聚硅氧烷改性环氧树脂的研究进展. 有机硅材料, 2005, 19(5): 33-36
LI Xiaoru, CONG Lixiao, ZHANG Shengyou, *et al.* Study on epoxy resin modified by polysiloxanes. Silicon Material, 2005, 19(5): 33-36
- 魏杰, 金养智. 光固化涂料. 北京: 化学工业出版社, 2004: 52-59, 138-141
WEI Jie, JIN Yangzhi. Photocurable coating. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 52-59, 138-141
- 冯圣玉, 张洁, 李美江, 等. 有机硅高分子及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2004: 168-169
FENG Shengyu, ZHANG Jie, LI Meijiang, *et al.* Organic silicon polymer and its application. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 168-169
- Crivello J V, YANG Bo, Whan-Gi K. Chemoselective hydrosilations. 1. Synthesis and photopolymerization of 1-propenyl ether functionalized siloxanes. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33(14): 2415-2423
- Crivello J V, Lee J L. The synthesis, characterization, and

- photoinitiated cationic polymerization of silicon-containing epoxy resins. *Polym Sci Part A: Polym Chem Ed*, 1990, **28**(3): 479-486
- 7 Crivello J V, BI D S. Regioselective hydrosilations. II. The synthesis of silicon-hydrogen functional compounds. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1993, **31**(11): 2729-2737
- 8 Lin Y H, You J P, Lin Y Ch, *et al.* Shi, *IEEE Transactions on compoments and packaging technologies*, 2010, **33**: 761-766
- 9 Lamoreaux H F, Schenectadey N Y. Organosilicon process using a chloroplatinic acid reaction product as the catalyst. US 3220972, 1965. 11. 30
- 10 Crivello J V. Cationic polymerization-iodonium and sulfonium salt photoinitiators. *Advances in Polymer Science*, 1984, **62**: 1-48

Preparation and UV curing of phenyl cycloaliphatic epoxy-silicone oligomers

LI Yongjie ZHANG Xianshun WANG Tao

(Department of Organic Chemistry, College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Phenyl cycloaliphatic epoxy-silicone oligomers (Ep-Ph-SiO) with different contents of benzene rings and epoxy groups were synthesized via sequential hydrosilylation reactions of methylhydrogen silicone oil by attaching styrene first, which was followed by reacting with 4-vinyl-1-cyclohexene-1,2-epoxide in the presence of Lamoreaux catalyst. The contents of benzene rings and epoxy groups in the monomers were determined by ¹H-NMR. The refractive indices (RIs) of the obtained oligomers were measured and the cationic photo-polymerization of these oligomers was studied by using triarylsulfonium hexafluorophosphate (P-S) as photo-initiators exposed to a high-pressure mercury lamp. The results showed that the phenyl cycloaliphatic epoxy-silicone oligomers exhibited higher photo-polymerization activity than diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resins and the benzene rings could improve the RIs of cycloaliphatic epoxy-silicones.

KEYWORDS Cycloaliphatic epoxy-silicone, Hydrosilylation, UV curing, Preparation, Refractive index

CLC TQ577, O623.73