

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.019

硅醇基 POSS 改性有机硅树脂的热性能

孔国强, 于秋兵, 李莹, 魏化震, 王康, 尹磊, 安振河, 李居影, 孙晓冬, 毕卫东

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要:以甲基苯基有机硅树脂作为基体, 硅醇基笼形倍半硅氧烷 (POSS) 作为改性剂, 研究了不同 POSS 加入量和不同 POSS 加入方式对有机硅树脂热性能的影响, 并对不同结构硅醇基 POSS 改性的有机硅树脂的热性能进行了综合评价。结果表明, 采用三硅醇苯基 POSS 作为改性剂且其质量分数为 5% 时, 通过加热反应方式制备的改性甲基苯基有机硅树脂起始热分解温度和 900℃ 热失重率分别为 448.3℃ 和 15.45%。与未改性的甲基苯基有机硅树脂相比, 起始热分解温度提高了 48.9℃, 900℃ 热失重率降低了 6.37%。

关键词: 甲基苯基有机硅树脂; 硅醇基笼形倍半硅氧烷; 热性能

中图分类号: TQ322.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0098-04

Thermal Properties of Silicone Resin Modified by Silanol based POSS

Kong Guoqiang, Yu Qiubing, Li Ying, Wei Huazhen, Wang Kang, Yin Lei, An Zhenhe, Li Juying, Sun Xiaodong, Bi Weidong
(Shandong Nonmetallic Material Institute, Jinan 250031, China)

Abstract : With methylphenyl silicone resin as matrix and silanol based POSS as modifier, the influence of the amount of POSS and the way of adding POSS on the thermal properties of silicone resin was studied, and the comprehensive evaluation of the thermal properties of silicone resin modified by different structure of POSS was carried out. The results show that trisilanol phenyl POSS is used as modifier and its mass fraction is 5%, the initial thermal decomposition temperature and 900℃ weight loss rate of the modified methylphenyl silicone resin are 448.3℃ and 15.45%, respectively. Compared with the unmodified methylphenyl silicone resin, the initial thermal decomposition temperature increases by 48.9℃, and the thermal weight loss rate decreases by 6.37% at 900℃.

Keywords : methylphenyl silicone resin ; silicon-based polyhedral oligomeric silsesquioxane ; thermal property

随着火箭、导弹等武器装备的发展, 飞行马赫数不断提高, 处于导弹、火箭等武器最前端且气动加热最大位置的天线罩、天线窗承受的温度和热冲击越来越高, 对透波材料的耐高温性能需求也越来越迫切^[1-5]。有机硅树脂作为一种常用的耐高温透波树脂基体, 具有优异的热氧化稳定性, 可在 200 ~ 250℃ 下长时间使用不分解或不变色, 短时间可承受 300℃ 的高温^[6-8]。有机硅树脂的介电性能也极为优异, 在各种环境条件下 (高温、潮湿) 介电性能都比较稳定^[9-10]。

虽然有机硅树脂具有优异的耐高温性能, 但仍不能满足武器装备的发展对更高耐温等级透波树脂

的需求, 因此需要对有机硅树脂进行改性进一步提高树脂的耐高温性能。

多面体低聚倍半硅氧烷或称为笼形倍半硅氧烷 (POSS) 是一类具有特殊微观结构的纳米有机无机杂化材料, 其核心是硅氧组成笼型骨架结构, 外部与有机基团链接, 结构比较稳定, 耐热性优异^[11-12]。由于 POSS 具有特殊的笼状结构, 其分子尺寸与分子量较一般的无机填料更大, 具有控制主链运动的能力, 它的引入将大大阻碍聚合物链段的运动, 因此它可以使有机硅树脂的耐热性能有所提高。另外, POSS 支链中含有的羟基或环氧基等活性官能团, 可以和有机硅树脂中的羟基发生反应, 形成有机 /

通讯作者: 孔国强, 副研究员, 主要从事透波树脂改性及树脂基透波复合材料的制备与应用研究 E-mail : kongguoqiang2010@163.com

收稿日期: 2019-12-06

引用格式: 孔国强, 于秋兵, 李莹, 魏化震, 等. 硅醇基 POSS 改性有机硅树脂的热性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2) : 98-101.

Kong Guoqiang, Yu Qiubing, Li Ying, et al. Thermal properties of silicone resin modified by silanol based POSS[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2) : 98-101.

无机纳米杂化聚合物,进一步提升有机硅树脂的耐热性^[13-15]。

笔者以甲基苯基有机硅树脂(SR)作为透波树脂基体,以硅醇基 POSS 为改性剂,采用热重(TG)分析对 POSS 改性有机硅树脂的耐热性能进行表征,并综合评价了上述多种不同结构 POSS 对有机硅树脂耐热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

SR:工业品,山东非金属材料研究所;

三硅醇异丁基 POSS (B-POSS)、三硅醇异辛基 POSS (O-POSS)、三硅醇苯基 POSS (P-POSS):分析纯,美国 Hybrid Plastics 公司。

1.2 仪器、设备

加热搅拌器:MYP11-2A 型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;

高温烘箱:DHG8401-3A 型,杭州蓝天仪器公司;

同步热分析仪:STA-449C 型,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 改性有机硅树脂制备

称取一定量的 SR 溶于甲苯中,制成 4 份固含量为 50% 的有机硅树脂溶液,向溶液中分别加入质量分数为 1%,2%,5%,10% 的 P-POSS,物理搅拌混合后配制成改性有机硅树脂溶液 SR-1, SR-2, SR-3, SR-4。

称取一定量的 SR 溶于甲苯中,制成 3 份固含量为 50% 的有机硅树脂溶液,使用加热搅拌器对溶液进行加热,在溶液温度为 80℃ 条件下向溶液中分别加入质量分数为 5% 的 P-POSS, B-POSS 和 O-POSS,加热搅拌反应 4 h 后配制成改性有机硅树脂溶液 SR-5, SR-6, SR-7。

将 SR-1~SR-7 按照 175℃/2 h, 240℃/2 h 的固化工艺在高温烘箱中固化得到树脂固体样品。

1.4 性能测试与表征

热失重分析:采用同步热分析仪进行测试。温度为 30~900℃,升温速度 10℃/min,氮气氛围。

2 结果与讨论

以 SR 作为基体,采用 P-POSS, B-POSS, O-POSS 等三种 POSS 或不同含量的 P-POSS 作为改性剂以及不同 POSS 加入方式对有机硅树脂进行改性,通过热失重分析对改性后有机硅树脂的热分解温度和 900℃ 的热失重率进行表征,并对硅醇基

POSS 改性后的 SR 热性能进行了分析评价。三种硅醇基 POSS 的分子结构式见图 1。

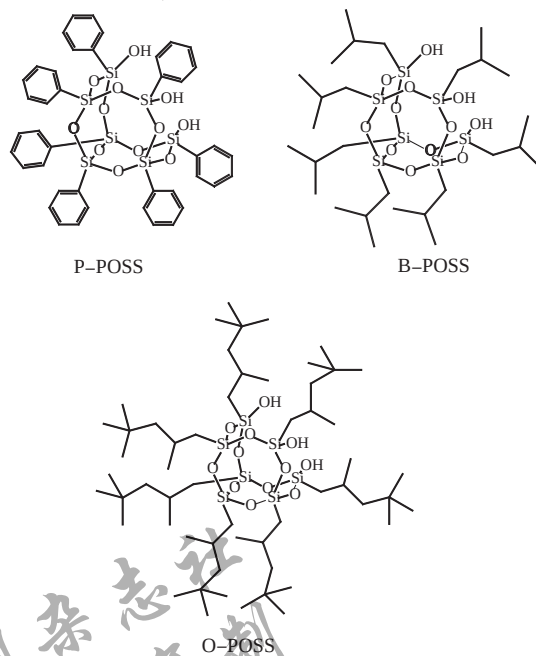


图 1 三种硅醇基 POSS 结构式

2.1 不同含量 P-POSS 对 SR 热性能的影响

采用热分析仪对 SR, SR-1, SR-2, SR-3, SR-4 进行了氮气氛下的热失重表征。图 2 为 SR, SR-1, SR-2, SR-3, SR-4 在氮气氛下的热失重曲线。表 1 为 5 种树脂在氮气氛下起始热分解温度(T_i)、树脂受热失重 5% 时的温度(T_{d5})及 900℃ 热失重率的对比。

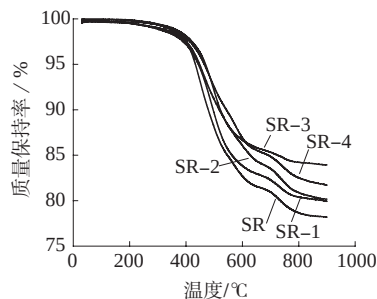


图 2 不同 P-POSS 含量改性 SR 的热失重曲线

表 1 不同 P-POSS 含量改性 SR 的热性能数据对比(氮气氛)

树脂种类	T_i / °C	T_{d5} / °C	900℃热失重率 / %
SR	399.4	433.3	21.82
SR-1	406.6	443.9	20.06
SR-2	414.6	448.2	19.84
SR-3	431.8	469	16.11
SR-4	408.1	464.6	18.27

从图 2 和表 1 可以看出,随着 P-POSS 加入量的不断增加,改性 SR 的热性能先升高再降低,当 P-POSS 质量分数为 5% 时,改性有机硅树脂

(SR-3)的热性能最为优异, T_i 为 431.8℃, T_{d5} 为 469℃, 900℃树脂的热失重率仅为 16.11%。相对于不添加 P-POSS 的 SR, T_i 提高了 32.4℃, T_{d5} 提高了 35.7℃, 900℃热失重率降低了 5.71%。由此可见, P-POSS 的加入提高了 SR 的 T_i 和 T_{d5} , 同时降低了 SR 的热失重率, 且加入 P-POSS 质量分数为 5% 时, 改性效果最优。

2.2 P-POSS 加入方式对 SR 热性能的影响

在 SR 溶液中加入质量分数 5% 的 P-POSS, 通过物理搅拌混合制备成改性有机硅树脂溶液 SR-3。在 SR 溶液中加入质量分数 5% 的 P-POSS, 80℃ 条件下加热反应 4 h 制备成 SR-5。

图 3 为 SR-3 和 SR-5 在氮气氛下的热失重曲线。表 2 为 SR-3 和 SR-5 在氮气氛下热分解温度、 T_{d5} 及 900℃ 热失重率的对比。

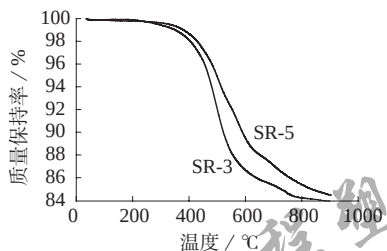


图 3 不同 P-POSS 加入方式改性 SR 的热失重曲线

表 2 SR-3 和 SR-5 的热性能数据对比 (氮气氛)

树脂种类	T_i / °C	T_{d5} / °C	900℃热失重率 / %
SR-3	431.8	469	16.11
SR-5	448.3	498.2	15.45

由图 3 和表 2 可以看出, 采用加热反应方式将 P-POSS 加入到 SR 中制备的 SR-5 改性有机硅树脂, T_i 为 448.3℃, T_{d5} 为 498.2℃, 900℃热失重率为 15.45%。相比于通过物理搅拌将 P-POSS 加入到有机硅树脂中制备的 SR-3 改性有机硅树脂, SR-5 热性能更为优异, 这是因为通过加热反应, 可以提高 P-POSS 羟基与有机硅树脂羟基的反应程度, 提升树脂的交联密度, 提高了有机硅树脂的耐热性。

2.3 不同结构硅醇基 POSS 对 SR 热性能的影响

采用同步热分析仪对 SR, P-POSS 改性有机硅树脂 (SR-5), B-POSS 改性有机硅树脂 (SR-6) 以及 O-POSS 改性有机硅树脂 (SR-7) 进行了氮气氛下的热失重表征。图 4 为 SR, SR-5, SR-6, SR-7 在氮气氛下的 TG 曲线。表 3 为 SR, SR-5, SR-6, SR-7 在氮气氛下 T_i , T_{d5} 及 900℃ 热失重率的对比。

从图 4 和表 3 可以看出, SR 在氮气氛中的 T_i 为 399.4℃, 5% 失重温度为 433.3℃, 900℃ 时失

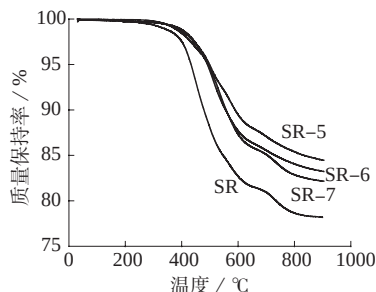


图 4 不同结构硅醇基 POSS 改性 SR 的 TG 曲线

表 3 不同结构硅醇基 POSS 改性 SR 的热性能对比

树脂种类	T_i / °C	T_{d5} / °C	900℃热失重率 / %
SR	399.4	433.3	21.82
SR-5	448.3	498.2	15.45
SR-6	443.6	494.5	16.69
SR-7	441.8	493.9	17.72

重率为 21.82%。P-POSS 改性的 SR-5 在氮气氛中的 T_i 为 448.3℃, T_{d5} 为 498.2℃, 900℃ 时失重率为 15.45%。B-POSS 改性的 SR-6 在氮气氛中的 T_i 为 443.6℃, T_{d5} 为 494.5℃, 900℃ 时热失重率为 16.69%。O-POSS 改性的 SR-7 在氮气氛中的 T_i 为 441.8℃, T_{d5} 为 493.9℃, 900℃ 时热失重率为 17.72%。由此可见, POSS 的加入可以有效地抑制 SR 的热降解, 提高 SR 的热性能。

分析认为, 三种 POSS 中都含有三个羟基, 其改性机理主要是 SR 中的羟基与三硅醇 POSS 中的羟基发生反应生成新的交联网络结构。由于笼型结构的存在, 某种程度上提高了改性后的 SR 的耐热性能。三种硅醇 POSS 中, 对 SR 改性效果从高到低依次为 P-POSS > B-POSS > O-POSS, 这是因为三种 POSS 中异辛基位阻 > 异丁基位阻 > 苯基位阻, POSS 中基团位阻越小, 与有机硅树脂的反应活性越高, 改性后树脂的耐热性更为优异。

3 结论

(1) 随着加入量的不断增加, 改性 SR 的热性能先升高后降低, 当 P-POSS 质量分数为 5% 时, 改性效果最优。

(2) 采用加热反应方式比物理搅拌混合能获得热性能更优的改性有机硅树脂。

(3) 三种 POSS 的加入均能有效地抑制 SR 的热降解, 提高树脂的热性能。POSS 中基团位阻越小, 其改性的 SR 的热性能越优。

参考文献

- [1] 徐道新. 3D SiO₂f/SiO₂ 复合材料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

Xu Daoxin. Processing and properties of three dimensional SiO₂f

- /SiO₂ composite by sol-gel method[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2017.
- [2] 王飞,石佩洛. 树脂基复合材料在雷达天线罩领域的应用及发展[J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(2):10-13.
- Wang Fei, Shi Peiluo. Application and development of resin matrix composites for radomes[J]. Aerospace Materials & Technology, 2017, 47(2):10-13.
- [3] 蔡德龙,陈斐,何凤梅,等. 高温透波陶瓷材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40(Z1):4-120.
- Cai Delong, Chen Fei, He Fengmei, et al. Recent progress and prospect on high-temperature wave-transparent ceramic materials[J]. Advanced Ceramics, 2019, 40(Z1):4-120.
- [4] 张娟,周明星,张敬义,等. 透波氮化硅纤维的综合性能评价表征研究[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(4):72-75, 94.
- Zhang Juan, Zhou Mingxing, Zhang Jingyi, et al. Characterization and properties of new silicon nitride fibers for wave-transmitting[J]. Aerospace Materials & Technology, 2019, 49(4):72-75, 94.
- [5] 孟庆杰,石军威,徐亮,等. 空心石英玻璃纤维增强氰酸酯基低介电复合材料的制备及性能分析[J]. 材料导报, 2018, 32(S1):110-112.
- Meng Qingjie, Shi Junwei, Xu Liang, et al. Fabrication and properties of hollow silica fiber reinforced cyanate ester composites with low dielectric property[J]. Materials Reports, 2018, 32(S1):110-112.
- [6] 杨杰. 有机硅材料在航空工业的应用[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(10):64, 96.
- Yang Jie. Application of silicone materials in aviation industry[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(10):64, 96.
- [7] 邹铭,肖凤艳,郭香,等. 石英纤维布/含乙烯基聚硅氮烷耐高温透波复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(8):1813-1821.
- Zou Ming, Xiao Fengyan, Guo Xiang, et al. Preparation and properties of quartz fiber cloth/vinyl-containing polysilazane high temperature wave-penetrating composites[J]. Acta Materialia Sinica, 2019, 36(8):1813-1821.
- [8] 胡茂明,严兵. 有机硅改性酚醛树脂合成及应用性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4):30-34.
- Hu Maoming, Yan Bing. Synthesis and application performance of silicone-modified phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4):30-34.
- [9] 林芳兵,蒋金华,陈南梁. 天线罩用透波材料的研究进展[J]. 纺织导报, 2017(8):70-74.
- Lin Fangbing, Jiang Jinhua, Chen Nanliang. Current research progress in wave transmitting materials for radome[J]. China Textile Leader, 2017(8):70-74.
- [10] 姚琪,张振林,宫剑. 耐高温/隐身/透波一体化天线罩材料的研究进展[J]. 当代化工研究, 2018(12):6-7.
- Yao Qi, Zhang Zhenlin, Gong Jian. Research progress of high temperature resistant/stealth/wave transmitting integrated radome materials[J]. Modern Chemical Research, 2018(12):6-7.
- [11] 李汝珍. 多面体低聚倍半硅氧烷合成的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2017, 40(5):51-56.
- Li Ruzhen. Research Progress in synthesis of polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(5):51-56.
- [12] 杨胜,陈珂龙,王智勇,等. 笼型倍半硅氧烷(POSS)的官能化、杂化以及在改性环氧树脂中应用研究进展[J]. 航空材料学报, 2019, 39(3):10-24.
- Yang Sheng, Chen Kelong, Wang Zhiyong, et al. Progress in functionalization, hybridization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and its application in modified epoxy resin[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(3):10-24.
- [13] 王峰,牟秋红,彭丹,等. 官能化 POSS 的制备及其在有机硅材料中的应用进展[J]. 化工进展, 2017, 36(4):1324-1332.
- Wang Feng, Mou Qiuhong, Peng Dan, et al. Synthesis of functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane and its application in silicone[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(4):1324-1332.
- [14] 刘兴华,赵晓娟,颜雪,等. POSS 杂化聚硅氧烷复合材料的制备与热性能研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版, 2019, 46(5):37-45.
- Liu Xinghua, Zhao Xiaojuan, Yan Xue, et al. Preparation and thermal properties of a functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane and its methyl polysiloxane hybrid materials[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2019, 46(5):37-45.
- [15] 陈方成. 基于甲基苯基硅烷树脂的耐热/隔热涂层制备研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2018.
- Chen Fangcheng. Synthesis and application of heat resisting and thermal insulation coating based on methylphenyl silane resin[D]. Harbin:Harbin Engineering University, 2018.