

POSS 改性聚合物复合材料阻燃性及热稳定性研究进展^{*}何小芳^{1,2} 胡蕾阳¹ 樊斌斌¹ 代鑫¹ 胡平¹

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000; 2. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘要 综述了近几年关于多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)改性聚合物复合材料阻燃性及热稳定性方面的机理及 POSS 在聚合物改性中的应用,展望了今后的研究方向。

关键词 多面体低聚倍半硅氧烷 阻燃性 热稳定性 机理

随着科技的发展,单一材料性能的局限性已满足不了人们的需求。为了提高材料的总体性能,人们将不同性能的材料进行复合。其中,多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是近年来发展起来的一种新型的有机-无机杂化材料。它具有无机材料热氧化稳定性高和优异的力学性能,同时兼顾有机材料的易加工、韧性好和密度低等特点。且其分子设计易实现,可得到期望的具有特定的分子结构。同时,这类有机-无机杂化材料中不存在无机离子的团聚和两相界面结合力弱的问题。这些特点引起人们的广泛关注。尤其不完全缩合的 POSS 是近年来 POSS 合成领域研究的新热点^[1]。笔者综述了 POSS 在阻燃性和热稳定性方面的机理及其应用。

1 POSS 的结构及特点

POSS 是一类结构简式为 $\text{RSiO}_{1.5}$ 的硅烷化合物^[2],分子中 R 基团可以为氢原子、烷基、芳基、烯基等有机基团,其分子结构主要有无规结构、梯形结构、部分笼形结构与笼形结构,各种分子结构如图 1 所示。其中引入到高分子材料中的 POSS,一般都指笼形结构^[3]。POSS 的三维尺寸为 1~3 nm,是最小的硅颗粒^[4]。其结构特点可概括为:分子内杂化结构,纳米尺寸效应,结构可设计性和良好的溶解性^[5-7]。

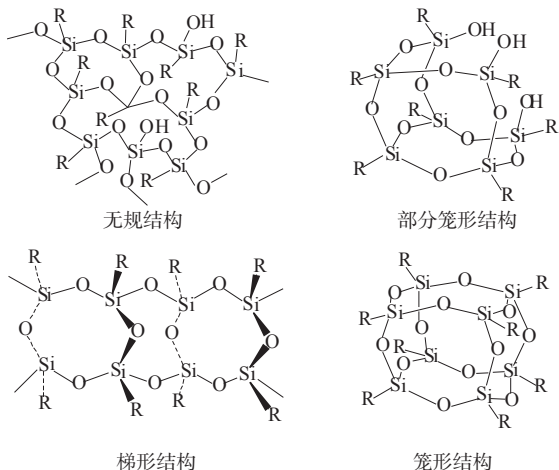


图1 常见 POSS 的分子结构

2 POSS 改性聚合物复合材料阻燃性及热稳定性的机理

2.1 POSS 改性聚合物复合材料阻燃机理^[8-12]

POSS 阻燃机理主要有,POSS 本身有机部分的分解将消耗一部分热量,使得聚合物材料分解速度减缓;POSS 燃烧过程中消耗氧气,产生一些不具有燃烧性能的气体(如 N_2 、

NH_3 等),可以起到稀释可燃有机气体的作用,从而降低高分子材料燃烧的剧烈程度;POSS 燃烧以后,形成硅氧化合物(SiO_2),沉淀在还未燃烧的聚合物表面,有一部分形成保护层,一定程度起到减缓热量传递,抑制可燃气体挥发,阻隔可燃气体和氧气混合的作用;POSS 能够向聚合物熔体表面逐步迁移形成具有较高热稳定性的隔阻层,从一定程度上对热质传递起到抑制作用。

2.2 POSS 改性聚合物复合材料热稳定性的机理

POSS 提高聚合物材料热稳定性的机理主要有:POSS 的刚性,POSS 的物理聚集及交联作用,POSS 与共聚单体之间的偶极-偶极作用、纳米效应以及氢键作用等。不同的聚合物/POSS 共混物中有不同的机理起主导作用。董翠芳等^[13]在研究甲基丙烯酸酯氧丙基笼型倍半硅氧烷(MAP-POSS)改性不饱和聚酯(UP)的热性能时,发现 MAP-POSS 引入键能较大的 Si-O 键和 Si-C 键及 POSS 分子中庞大的笼型结构和局部交联,均会阻碍分子链的运动和小分子的逸出,其综合作用提高了聚合物复合材料的热稳定性。

Xu Hongyao 等^[14-16]在对乙烯吡咯烷酮-POSS(PVP-POSS)共聚物,4-乙酰氧基苯乙烯-POSS(PAS-POSS)共聚物的热性能及 PAS-POSS 与对羟基苯乙烯-POSS(PHS-POSS)共聚物热性能对比研究中发现,前两种共聚物的玻璃化转变温度(T_g)均随 POSS 含量的增加呈先降后升的趋势。导致两种共聚物 T_g 升高的主要原因是偶极-偶极作用和纳米效应。当刚加入 POSS 单体时,共聚单体分子间偶极-偶极作用起主导作用,因而共聚物的热性能降低;随着 POSS 含量的增加,POSS 的纳米效应和 POSS 与共聚单体间的偶极-偶极作用的增强,共同阻碍了分子链的自由旋转和运动,导致了共聚物热性能增强。在 PAS-POSS 与 PHS-POSS 热性能对比的实验中发现,PHS 的 -OH 与 POSS 的 O 原子之间形成了较强的氢键作用,有效地抑制了分子的运动。

3 POSS 在聚合物改性中的应用

3.1 POSS 在聚合物阻燃方面的应用

由于 POSS 结构的特殊性,POSS 改性的聚合物与一般改

^{*} 河南理工大学实验室开放基金项目(SKJA09003,SKJB09010,SKJB09011);河南理工大学 SRTF 项目(09-03-31)

性聚合物相比,具有延迟燃烧、放热量小的特点^[17-18],且 POSS 燃烧时不释放挥发性有机成分,与当代环保理念吻合。

用 POSS 改性的环氧树脂 (EP) 耐热性好,且无卤阻燃。倪贵峰等^[19]将笼型八聚氮丙基倍半硅氧烷 (NH_2 -POSS) 与正丁基缩水甘油醚 (XY501) 合成新型有机-无机纳米杂化物 (DRT),用此杂化物对 EP 进行改性,发现改性 EP 的氧指数 (LOI) 随着杂化物添加量的增加而增大, NH_2 -POSS 杂化物的加入有效地起到了阻燃效果。

赵春宝等^[20]通过熔融共混法制备了聚苯乙烯 (PS) / 八苯基多面体低聚倍半硅氧烷 (OPS) 复合材料。测试了复合材料的阻燃性能。结果表明,当 OPS 的质量分数达到 8% 时,PS 的 LOI 由 17.5% 增加到 21.0%。说明 OPS 的加入有助于提高 PS 的阻燃性。

J. D. Lichtenhan 等^[21]将 POSS 加入到聚醚与聚酰胺嵌段共聚物体系中,研究表明,POSS 可使聚醚与聚酰胺嵌段共聚体系的燃烧放热峰值 (PHRR) 降低 50% ~ 70%, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SBS) 的 PHRR 降低 40% ~ 60%。

A. Fina 等^[22-25]在对 POSS 阻燃改性的研究发现,聚丙烯 (PP) 中加入 Al 基 POSS,可以使 PP 基聚合物具有优异的阻燃性;Zn 基 POSS 与 Al 基 POSS 相比,其低聚结构使之在升温时无挥发发现象,并且残炭较多也更为稳定。

J. Panchatapa 等^[26]采用锥形量热仪对聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) - 三硅烷醇苯基 POSS 的纳米复合材料的燃烧行为进行了测试,研究表明,加入三硅烷醇苯基 POSS 的 PMMA 的燃烧时间和热释放速率较纯 PMMA 并没有明显改变。

G. Chigwada 等^[27]在对含磷阻燃剂与热固性乙烯基酯树脂 (PVE) 的协同作用研究发现,在纯 PVE 中加入质量分数为 4% 的乙烯基-POSS (V-POSS) 时热释放速率降低,在该体系中再加入质量分数为 4% 的三甲苯基磷酸盐时,热释放速率提高,总热释放量降低 40% ~ 50%,残炭率提高 20%。

Xuan Fu^[28]用锥形量热仪对 POSS - 乙烯基乙基醚 (EVE) 的阻燃性进行研究,发现 POSS 与 EVE 共混物的残炭率为 30% ~ 40%,较纯 EVE 残炭率的 8% 有较大的提高。

S. Bourbigot 等^[29]在研究涂有纳米复合涂料聚氨酯 (PUR) 和 POSS (TUP-POSS) 的纺织品和纤维织物中发现,将 TUP-POSS 涂于聚酯织物表面,其热释放速率较纯聚酯织物降低 50%。

3.2 POSS 在聚合物热稳定性方面的应用

曹新鑫等^[30]采用熔融挤出共混法将 V-POSS 共聚物添加到均聚聚丙烯 (IPP) 中制备共混材料,研究了不同组成的 PP/V-POSS 混合物的热降解行为,发现 PP/V-POSS 混合物热降解行为均表现为单一失重阶段的降解过程,热稳定性随 V-POSS 质量分数增加而提高;共混物的热分解反应级数和活化能呈增大趋势。

董双良等^[31]以环氧丙烯酸酯为单体,不饱和笼型 POSS 及 *N*-对甲苯马来酰亚胺 (NPTMI) 为耐高温改性剂,选择合

适的氧化还原体系及其它助剂,制成耐高温厌氧胶,对其性能进行测试。结果表明,固化后的厌氧胶的热分解温度达到 300℃ 以上,其耐热温度也达到 200℃。

郭晓冉等^[32]用单官能团 3-氯丙基笼型 POSS 与官能化的聚苯乙烯 (PS) 进行缩合反应,得到 PS/POSS 复合材料,采用热重 (TG) 分析、差示扫描量热 (DSC) 分析等方法进行了研究。结果表明,由于 POSS 的引入,PS/POSS 复合材料比纯 PS 的初始温度提高 69℃, T_g 提高 16℃。

王斌等^[33]以 $\text{CuCl}_2/2$, 2'-联吡啶为催化剂,单功能基 POSS-Cl 为引发剂,采用原子转移自由基聚合方法制备了 PMMA/POSS 核壳型结构的纳米复合材料。用 TG、DSC 等研究其热性能发现,加入 POSS 后,聚合物的热分解温度 (T_d) 和 T_g 较纯 PMMA 均有显著提高,当加入质量分数为 5% 的 POSS 时,复合材料的 T_g 提高了 16.4℃,初始分解温度和最快分解温度分别提高了 44.3℃ 和 53.3℃。

田春蓉等^[34]以八氢苯基多面体低聚倍半硅氧烷 (Oap-POSS) 为交联剂,原位合成了含有 POSS 结构的聚氨酯 (PUR) 弹性体纳米复合材料,用 TGA 对所合成的复合材料进行了表征。结果表明,将 OapPOSS 引入 PUR 的分子链以后,随着 OapPOSS 用量的增加, T_g 升高;复合材料质量保持率为 5% 的温度降低;在分解温度以上,复合材料的分解速率随 OapPOSS 用量的增加而降低,炭化率增加。表明, Oap-POSS 的笼型结构改善了 PUR 弹性体纳米复合材料的耐热性。

张其荣等^[35]采用化学改性方法制备了一种 POSS 掺杂改性的 PUR 水性分散体乳液,并采用 TGA 法得出质量分数为 1% 和 2% POSS 掺杂的 PUR 薄膜的半寿温度分别提高到 351℃ 和 355℃。说明具有优异性能的 POSS 对改善水性 PUR 的耐热性起到了重要作用,而且随着 POSS 加入量的增大,其耐热性能也随之提高。

王献彪等^[36]通过自由基聚合的方法将八乙烯基多面笼型 POSS 与丙烯腈 (AN) 共聚得到 PAN-POSS 共聚物。采用 TG 和 DSC 法对 PAN-POSS 共聚物性能进行研究,表明,POSS 笼型结构以化学键合的方式在分子水平上均匀地分散在杂化聚合物中,形成星型结构的 PAN/POSS 纳米复合材料,该复合材料的 T_d 随 POSS 含量的增加而不断升高。

为降低笼型倍半硅氧烷 EP 的官能度,孔德娟等^[37]合成了一种含有部分甲基的笼型倍半硅氧烷 EP (GM-POSS),其结构以六面体的 T8 为主。用 DSC、TG 研究了双酚-A EP/GM-POSS 共混物的热性能。结果表明,共混物的 T_g 、 T_d 和热残余量均随 GM-POSS 加入量的增加而升高。

多数研究表明,POSS 的含量越大,聚合物/POSS 复合材料的热性能越好。但商宇飞等^[38]采用环氧基 POSS 对双酚-A 氰酸酯和 EP 共聚体系进行改性。结果表明,与纯氰酸酯/EP 体系相比,其 T_g 在 POSS 质量分数为 1% 时达到最大后又随 POSS 含量的增加而下降。这是因为高含量 POSS 由于部分 POSS 以游离晶体形式存在于基体中,POSS 分散不

均,出现团聚、结晶的现象,增大了基体自由体积,所以材料的 T_g 会有所下降。

王好盛等^[39]采用熔融模压法分别制备了聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)[P(3HB-co-4HB)]和[八异丁基倍半硅氧烷(OIBS)和八氨基苯基倍半硅氧烷(OAPS)]的共混物,考察了不同含量的 OIBS、OAPS 对共混物性能的影响。结果表明,随着 OIBS、OAPS 质量分数的增加,共混物的分散性变差,体系的稳定性变差。

4 展望

POSS 改性聚合物阻燃性及热稳定性已被广泛研究,将在工业生产中有很大应用潜力。但因其本身合成机理复杂,成本高,生产周期长,从而制约了其在工业上的应用。今后重点研究以下几个方面。

(1)改进合成工艺,缩短合成周期,降低生产成本。三羟基 POSS 是合成官能团 POSS 的必备中间产物,对其应加大探索力度。应积极探索新的更省时高效的合成方法以代替水解,使其合成周期缩短;降低成本可以从原料入手,寻求更廉价的原料来源;

(2)深入研究 POSS 改性聚合物的机理,探求 POSS 的 R 基为惰性基团和活性基团合成机理的差异性,为新材料的开发做好理论准备;

(3)开发多官能团的 POSS 单体,使其性能更加全面,应用领域更加广泛。

参考文献

- [1] 张文,等. 高分子化学工程学报,2010,24(1):106-111.
- [2] Baney R H, et al. Chem Rev, 1995, 95(5):1409-1430.
- [3] 汪佳凤,等. 高分子材料科学与工程,2005,21(5):10-18.
- [4] Douglas A L, et al. Chemical Reviews, 1955, 95(5):1431-1442.
- [5] 赵莉曼,等. 笼型倍半硅氧烷杂化材料的合成及其应用[C]//二W W 八全国功能材料科技与产业高层论坛. 天津:[出版者不详],2008.
- [6] 张臣. 广东化工,2010,37(4):6-8.
- [7] 王斌. POSS 聚合物纳米复合材料的制备及其热性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2007.
- [8] 刘磊,等. 中国科学技术大学学报,2006,36(1):29-33.
- [9] 杜宝宪. 纳米填料膨胀型阻燃剂复配阻燃聚丙烯研究[D]. 浙江:浙江大学,2010.
- [10] 郭廷冰,等. 中国塑料,2008,22(3):6-11.
- [11] Ding Ruyei, et al. Polymer, 2004, 45(8):2633-2640.
- [12] Strachota A, et al. Macromolecules, 2004, 37(25):9457-9464.
- [13] 董翠芳,等. 热固性树脂,2009,24(6):18-21.
- [14] Xu Hongyao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(4):2208-2215.
- [15] Xu Hongyao, et al. Polymer, 2002, 43(19):5117-5124.
- [16] Xu Hongyao, et al. Polymer Bulletin, 2002, 48(6):469-474.
- [17] 刘长军,等. 中国塑料,2005,19(9):13-19.
- [18] 刘玉荣,等. 宇航材料工艺,2005,35(2):6-9.
- [19] 倪贵峰,等. 涂料工业,2009,39(8):27-30.
- [20] 赵春宝,等. 塑料科技,2008,36(7):32-36.
- [21] Lichtenhan J D, Gilman J W. Preceramic additives as fire retardants for plastics: US, 6362279B2[P]. 2002-03-26.
- [22] Fina A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(10):2275-2281.
- [23] Fina A, et al. Polymer, 2005, 46(19):7855-7866.
- [24] Fina A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5):1064-1070.
- [25] Fina A, et al. European Polymer Journal, 2010, 46(1):14-23.
- [26] Panchatapa J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(3):401-406.
- [27] Chigwada G, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(1):85-100.
- [28] Xuan Fu. Polymer nanocomposites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) molecules[D]. New York: State University of New York, 2002.
- [29] Boubigot S, et al. Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005:189-201.
- [30] 曹新鑫,等. 乙烯基笼型倍半硅氧烷/聚丙烯共混物的热性能及其动力学[R]. 天津:中国化学会高分子学科委员会,2009.
- [31] 董双良,等. 粘接,2007,28(3):1-3.
- [32] 郭晓冉,等. 复合材料学报,2009,26(6):31-36.
- [33] 王斌,等. 合肥工业大学学报,2007,30(9):1125-1127.
- [34] 田春蓉,等. 化工新型材料,2010,38(zl):92-98.
- [35] 张其荣,等. 同济大学学报,2009,37(10):1366-1370.
- [36] 王献彪,等. 高分子材料科学与工程,2010,26(1):143-146.
- [37] 孔德娟,等. 涂料工业,2009,39(2):26-36.
- [38] 商宇飞,等. 功能材料,2008,11(39):1817-1820.
- [39] 王好盛,等. 高分子材料科学与工程,2009,25(10):128-131.

PROGRESS ON POLYMER MATERIALS MODIFIED BY POSS ON INFLAMING RETARDING AND THERMAL STABILITY

He Xiaofang^{1,2}, Hu Leiyang¹, Fan Binbin¹, Dai Xin¹, Hu Ping¹

(1. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China;

2. School of Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

ABSTRACT The mechanism of polymer materials modified by POSS on inflaming retarding and thermal stability and the application of POSS in the modification of polymer materials were summarized. The research direction of polymer materials modified by POSS in the future was prospected.

KEYWORDS POSS, inflaming retarding, thermal stability, mechanism