

笼型倍半硅氧烷的制备及其在阻燃聚合物中的应用概述

刘术敬,朱 鹏*,扈 昊,许立冬

(上海应用技术大学 城市建设与安全工程学院,上海 201418)

摘要:多面体倍半硅氧烷(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)作为一种具有纳米结构的有机-无机杂化材料,已越来越引起研究者的关注。这归因于 POSS 化合物中 Si—O—Si 结构具有很好的热稳定性和热氧稳定性,以及其有机基团广泛的可调节性。将 POSS 纳米粒子结合到聚合物材料中,可以显著提高聚合物/POSS 复合材料阻燃性能、耐烧蚀性能、耐热性能、抗氧化性、力学性能和加工性能等。本概述从 POSS 的结构、性质、合成方法阐述了 POSS 多变的性质,归纳了官能化 POSS 对聚合物阻燃的研究概况,总结了官能化 POSS 在聚合物中的阻燃剂机理,并展望了 POSS 在聚合物阻燃中的发展趋势。

关键词:POSS; 改性; 阻燃; 官能团; 聚合物

引言

现代高分子材料广泛应用于我们生活的方方面面。但是由于多数高分子材料都具有较高的火灾危险性,阻燃性已经成为大多数高分子材料应用的必要条件。在高分子材料的阻燃技术途径中,除了传统阻燃剂外,纳米结构的引入是提高其阻燃性的一种非常有效的方式,这归因于 POSS 化合物中 Si—O—Si 结构具有很好的热稳定性和热氧稳定性,以及有机基团广泛的可调节性。笼型倍半硅氧烷(Polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)作为一种具有纳米结构的有机-无机杂化材料,已越来越引起研究者的关注。

1 笼型倍半硅氧烷简介

POSS 结构的尺寸一般在 1~3nm,被认为是最小的硅氧粒子,将 POSS 纳米粒子结合到聚合物材料中,可以显著提高聚合物/POSS 纳米复合材料阻燃性能、耐烧蚀性能、耐热性能、抗氧化性、力学性能和加工性能等,在航空航天、军用舰船、电子电器等诸多领域中具有重要应用价值,被称为新一代高性能聚合物杂化材料。由于 POSS 存在多变的结构优势,不同 POSS 分子与聚合物材料之间存在相容性差异,含有特定官能团的 POSS 与聚合物还可以发生接枝反应,因此对 POSS 的改性及对阻燃聚合物的机理探究引起了广泛的关注。

1.1 笼型倍半硅氧烷的合成

在 20 世纪早期,Meade 等^[1]发现硅酸的缩合反应可以产生一种非常复杂的倍半硅氧烷混合物。直到 1946 年,POSS 才被 Scott 等在研究甲基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷共聚物的热解产物时分离成功。1998 年,Lichtenhan 和他的团队将 POSS 科技带到美国空军研究实验室并成立 Hybrid Plastics 公司,从而开始了将 POSS 从小规模的研究开发向商品化转变的过程^[2]。经过数十年的发展,POSS 分子的改性产物多种多样,但其合成方法大致可以分为以下两种^[3~8]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.06.003

收稿:2020-11-24;修回:2021-11-09;

基金项目:上海市大学生创新创业计划 10110K207150-B11,上海市联盟计划 LM201707;

作者简介:刘术敬(1993-),上海应用技术大学城市建设与安全工程学院,硕士研究生,主要研究方向为阻燃材料与阻燃剂改性;

* 通讯联系人:朱鹏,上海应用技术大学副教授。E-mail:olifo@126.com.

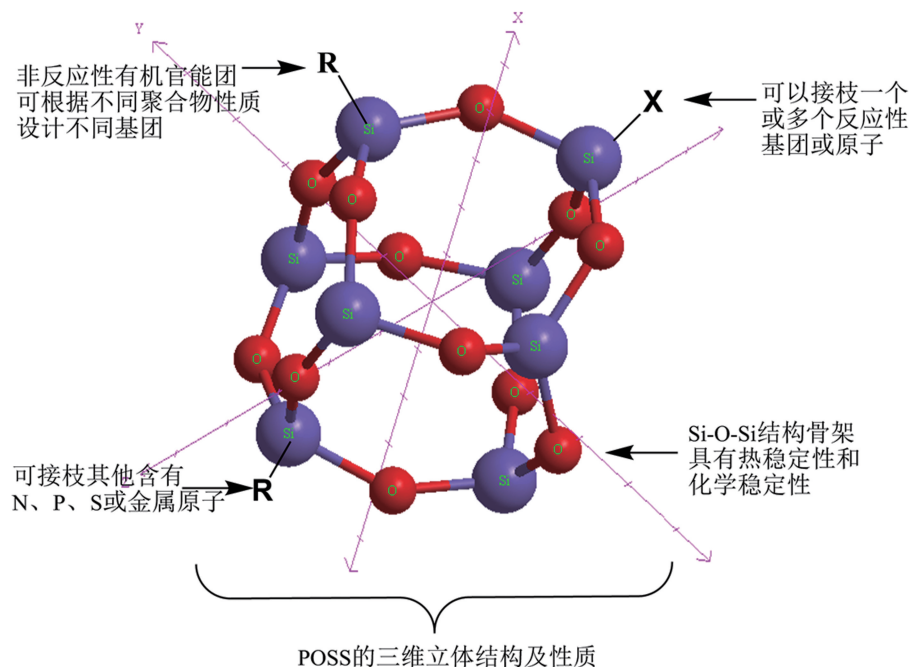


图 1 POSS 三维立体

Figure 1 The three-dimensional structure of POSS

(1) 直接缩合反应:直接缩合反应以价格低廉的硅烷偶联剂为原料,通过硅烷偶联剂(RSiX_3)的直接缩合制备分子通式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 的 POSS 分子,其中 n 可以是 4、6、8、10 或 12 等^[9],常用的硅烷偶联剂如表 1 所示。如图 1 所示,R 基团一般为氢原子、甲基^[10]、乙基^[11]、异丙基^[12]、丁基^[13]、异戊基^[14]、己基、环己基^[15]、苯基以及其它取代苯基等^[16~20]。用这种方法合成的 POSS 分子,R 基团多为小的基团,因为大的或者刚性的有机基团空间位阻较大,使缩合反应很难进行完全。通过水解缩合带有不同有机基团的硅烷偶联剂分子,可以制备含不同有机基团的 POSS 分子^[21]。如果水解缩合反应进行得不完全,还可以制备缺角的笼形 POSS 分子。

(2) 缺角笼形 POSS 分子的封角合成:通过调整合成条件,可以得到缺角的笼形 POSS 分子。对于缺一角的笼形三硅醇 POSS 分子来说,通常是由于有机基团的空间位阻太大而不能完成缩合所导致的,如环戊基和环己基^[22~24],这种笼形 POSS 分子可以与功能化的硅烷偶联剂继续发生反应,从而获得单官能团的完整笼形 POSS 分子。这种方法可以实现对 POSS 分子结构的精确控制,也为将其它杂原子或金属原子引入到笼形 POSS 分子中提供了一种途径^[25~27]。

1.2 笼型倍半硅氧烷的改性

为得到含不同官能团的 POSS 产物,通常对完整的笼形 POSS 分子进行改性,POSS 的改性方法如图 2 所示,这种改性可以是加成反应、硝化反应、氨化反应、磺化反应、开环聚合或酯化反应等。通过一系列反应使 POSS 上的官能团转化为其它结构。例如,笼形八苯基硅倍半氧烷(OPS)分子本身不具有反应性,而且溶解性差,所以通常与聚合物的相容性较差。但是改性的 OPS 分子则具有很好的溶解性,而且热稳定性并没有受到破坏。对 OPS 的改性通常包括硝化反应、氨化反应和磺化反应,OPS 改性之后更容易纯化和应用^[28~30]。

2 官能化 POSS 在阻燃聚合物中的应用概述

与传统阻燃剂相比,限制 POSS 大规模应用的主要不足是 POSS 本身昂贵,这是由于其合成方法复

表 1 缩合反应常用的硅烷偶联剂

Table 1 Commonly used silane coupling agents for condensation reaction

硅烷偶联剂	化学式	化学名称	结构
KH-540	$C_6H_{17}NO_3Si$	γ -氨丙基三甲氧基硅烷	
KH-590	$HS(CH_2)C_{14}H_{32}O_3Si_3Si(OCH_3)_3$	γ -巯基丙基三甲氧基硅烷	
KH-550	$NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	γ -氨丙基三乙氧基硅烷	
KH-560	$CH_2OCHCH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷	
KH-570	$CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷	
KH-792	$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷	
KH-230	$C_9H_{21}ClO_3Si$	3-氯丙基三乙氧基硅烷	
SI-151	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$	乙烯基三乙氧基硅烷	
SI-171	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$	乙烯基三甲氧基硅烷	
USI-801	$C_6H_5Si(OCH_3)_3$	苯基三甲氧基硅烷	
MTMS	$CH_3Si(CH_3O)_3$	甲基三甲氧基硅烷	
Si-186	$C_{11}H_{22}O_4Si$	2-(3,4-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷	
USI-6801	$C_{11}H_{26}O_3Si$	辛基三甲氧基硅烷	
USI-6802	$C_{14}H_{32}O_3Si$	辛基三乙氧基硅烷	

杂、耗时长、产率低、某些原料价格高等因素。目前 POSS 已经在军事领域、航空航天领域以及一些高性能材料领域获得了小规模的应用,但 POSS 作为阻燃剂的商业化应用在整个阻燃剂市场中还处于起步阶段,所以还存在着巨大的产品创新空间,因此有关聚合物/POSS 纳米复合材料阻燃性能的研究吸引了大批工业界以及科研领域人员的关注。近年来官能化 POSS 在阻燃聚合物中的应用概况如表 2 所示。

2.1 POSS 阻燃聚烯烃

聚烯烃材料是通用塑料的一种,主要包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚烯烃弹性体(POE)、乙烯-乙

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 06. 003

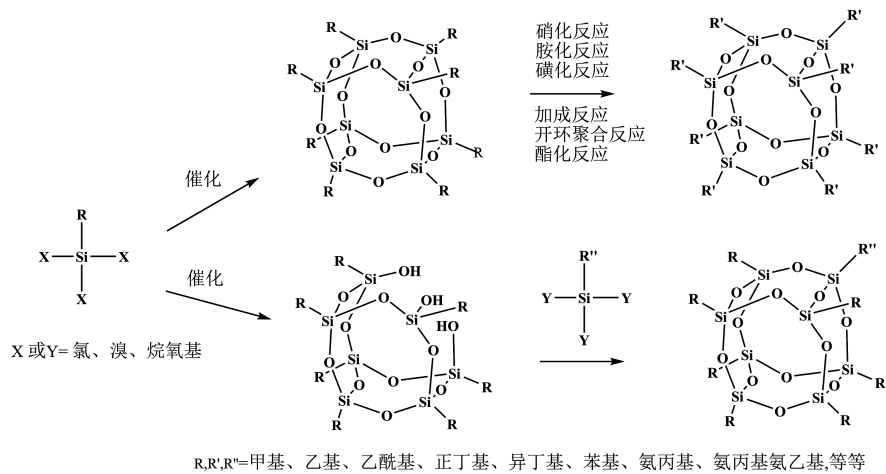
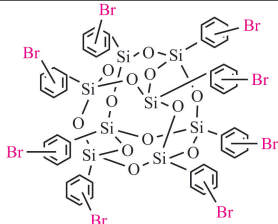
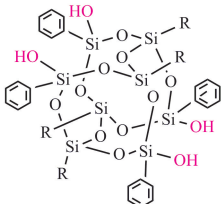
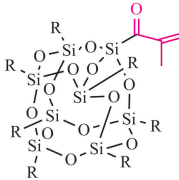
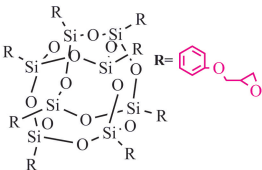
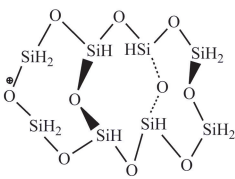
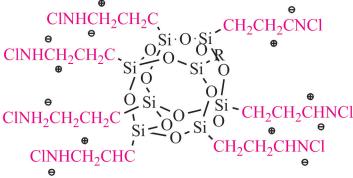
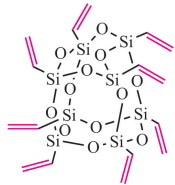
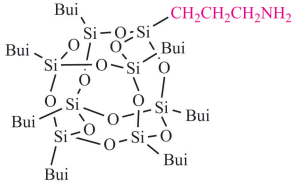


图 2 POSS 的改性
Figure 2 Modification of POSS

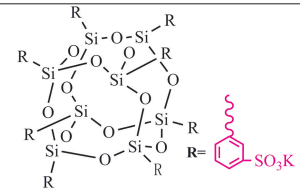
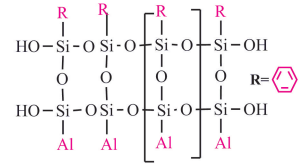
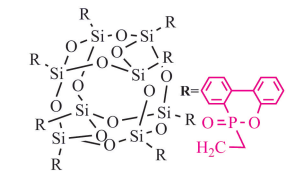
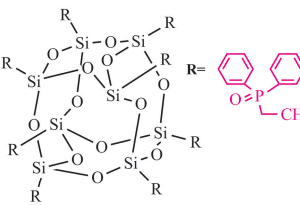
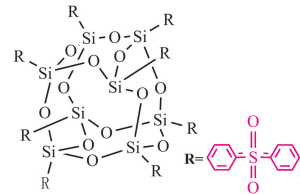
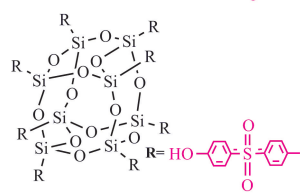
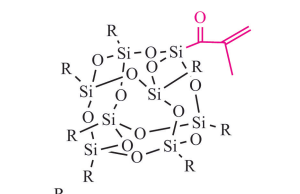
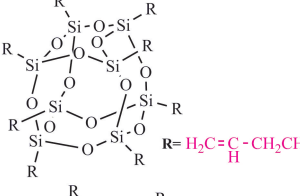
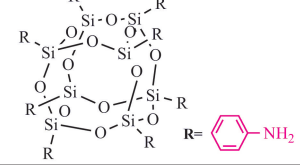
表 2 近年来官能化 POSS 在阻燃聚合物中的应用概况

官能化 POSS	阻燃聚合物	POSS 骨架
烷基 POSS	聚丙烯 ^[31]	
金属 POSS	聚丙烯 ^[32]	
苯基 POSS	聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯 ^[33] 、聚氨酯、聚碳酸酯、聚乳酸、环氧树脂、聚亚酰胺、乙烯基树脂、橡胶、酚醛树脂	
苯乙烯基 POSS	聚苯乙烯 ^[34]	
八聚四甲氨基 POSS	聚苯乙烯、纤维素 ^[35]	

续表 2

官能化 POSS	阻燃聚合物	POSS 骨架
溴苯基 POSS	聚苯乙烯	
苯基三硅醇 POSS	聚甲基丙烯酸甲酯 ^[36]	
乙基甲基丙烯酸酯基 POSS	聚甲基丙烯酸甲酯 ^[37]	
环氧丙基苯基 POSS	纤维素 ^[38]	
梯形 POSS	聚氨酯、环氧树脂、聚亚酰胺、聚丙烯 ^[39]	
八氯化铵丙基 POSS	聚苯乙烯 ^[40] 、纤维素 ^[41,50]	
八乙烯基 POSS	纤维素 ^[42] 、聚脲 ^[43] 、聚氨酯 ^[44]	
笼型氨基 POSS	聚苯醚 ^[45]	

续表 2

官能化 POSS	阻燃聚合物	POSS 骨架
苯磺酸盐基 POSS	聚碳酸酯	
含铝梯形聚苯基 POSS	聚碳酸酯	
含磷杂菲 POSS	聚碳酸酯、聚乳酸、环氧树脂	
二苯基氧磷 POSS	聚碳酸酯	
八(二苯砷基)POSS	环氧树脂	
八(甲基二苯砷基)POSS	环氧树脂	
丙烯酸基 POSS	乙烯基树脂 ^[46]	
八炔丙基氨基苯基 POSS	橡胶、聚芳基乙炔树脂 ^[47]	
八氨基苯基 POSS	环氧树脂、橡胶 ^[48] 、马来酞酐 ^[49]	

酸乙烯共聚物(EVA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PS)等烯烃聚合物。聚烯烃塑料是一类产量大、应用多的高分子材料,其中以聚乙烯、聚丙烯最为重要。由于原料丰富、价格低廉、容易加工成型、综合性能优良等特点,聚烯烃在现实生活中应用极为广泛,如在农业、包装、电子、电器、汽车、机械、日用杂品等方面^[50]。由于聚烯烃由碳、氢两种元素组成,这种化学结构使其很容易燃烧,聚烯烃材料极限氧指数大多都在 20% 以下,且燃烧时释放大量烟气和有毒气体。聚烯烃的易燃性不仅限制了其应用,直接或间接引起的火灾数量也不计其数。

Fina 等^[51]将甲基聚硅倍半氧烷(Me-POSS)、乙烯基聚硅倍半氧烷(Vi-POSS)和苯基聚硅倍半氧烷(Ph-POSS)添加到 PP 基材中,研究了不同有机基团的种类对 PP/POSS 纳米复合材料热稳定性及燃烧行为的影响,发现三种 POSS 不影响 PP 在氮气条件下的分解过程,但对 PP 复合材料的热稳定性有着较大影响,随着 POSS 添加量的增加,聚合物的热氧稳定性有明显增加。主要是三种 POSS 所含有机官能团不同所造成的。而在 Barczewski 的一项研究中,发现添加 0.5wt% 的四硅羟基苯基 POSS(Ph-POSS,)就可以明显增加 PP 的热稳定性,当这种四硅羟基苯基 POSS 添加到等规聚丙烯(*i*PP)中时,OH-Ph-POSS 不仅明显增加了 *i*PP/OH-Ph-POSS 纳米复合材料的阻燃性能,样品的燃烧速率也有明显的降低,这是因为四硅羟基苯基 POSS 在高温分解时可以释放出水蒸气,由此可见不同官能团的 POSS 结构对聚丙烯的阻燃性能影响也有着较大差异。

与此不同的是,Yuan^[52]设计合成了一种含氧化石墨 POSS 杂化材料 P-G-D,通过氧化石墨烯上(GO)骨架上的活性基团与 DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)和氨丙基 POSS 反应而成,过程如图 3 所示;将所得产物应用于聚丙烯阻燃测试发现聚丙烯复合材料的热释放峰值和总放热量均有所降低,当添加量 25wt% 的产物时,热释放峰值和总放热量降低 78.0% 和 44.9%。这主要归因于石墨烯/氮/磷/硅多元结构协同效应:石墨烯片增强碳层的阻隔性,可防止热量的挥发和传递,含磷基团可以加速和促进凝聚相的生成,Si—O—GO—Si 结构改善了聚丙烯的热氧化稳定性以及 P-G-D 中的氮元素在高温下产生惰性气体可在气相阻燃中起重要作用。

Qian 等^[53]曾经制备出一种含磷的聚硅倍半氧烷,并研究了这种含磷聚硅倍半氧烷对 PP 复合材料阻燃性能的影响。发现添加含磷聚硅倍半氧烷只能使 PP 基材在燃烧过程中形成少量炭层,点燃后火焰保持持续燃烧并伴有熔滴现象。Wang 等^[54]使用钨二亚胺催化剂合成了含有共价连接的 POSS 纳米粒子的超支化聚乙烯,研究了含有丙烯腈异丁基-POSS 单元的大分子单体 POSS 和乙烯的共聚作用。分子量大的 POSS 纳米粒子的加入使共聚物的黏度比相同分子量的 PE 更低,这是因为 POSS 纳米粒子具有高度紧凑的球形笼状结构;同时掺入 POSS 单元可以显著提高聚合物的热氧化稳定性,增加 POSS 的含量时,共聚物的玻璃化温度也有所提高;以上研究表明,在无氧的聚烯烃阻燃中,POSS 的引入对聚烯烃的玻璃化转变温度和炭层的形成方面有一定影响。

2.2 POSS 阻燃聚酯及纤维素

聚酯是由多元醇和多元酸缩聚而得的聚合物的总称,主要是指聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等线形热塑性树脂。聚酯材料具有良好的加工性能、力学性能和化学特性,并且价格便宜。聚酯材料也可制成聚酯纤维和聚酯薄膜。然而,聚酯属于可燃材料,极限氧指数仅为 22%~23%^[55]。由聚酯纤维制成的纺织品引起的火灾逐年增加,特别是作为合成纤维之首的聚酯纤维,它的阻燃化也早已为人们所重视。

Yoon 等^[56]通过熔融混合和原位聚合的方法,制备了 PET/POSS 纳米复合材料,发现加入少量的 POSS 可以导致相分离和力学性能变差。Vannier^[57]采用八甲基 POSS(octamethyl POSS),OM-POSS 和次磷酸锌(zincphosphinate,OP950)复配用于阻燃回收再利用的 PET。单独使用 OP950 对 PET 进行阻燃,通过膨胀阻燃效应可以提高 PET/OP950 复合材料的阻燃性能。Vannier 还对 OP950 与 OM-POSS 之间的协同阻燃机理做了进一步深入研究。结果表明 OM-POSS 分解产物主要是二氧化硅和一些 Si-O 碎片,而 OP950 分解产物主要是磷化氢、磷酸酯或多聚磷酸酯之类的物质,但是 OM-POSS 与

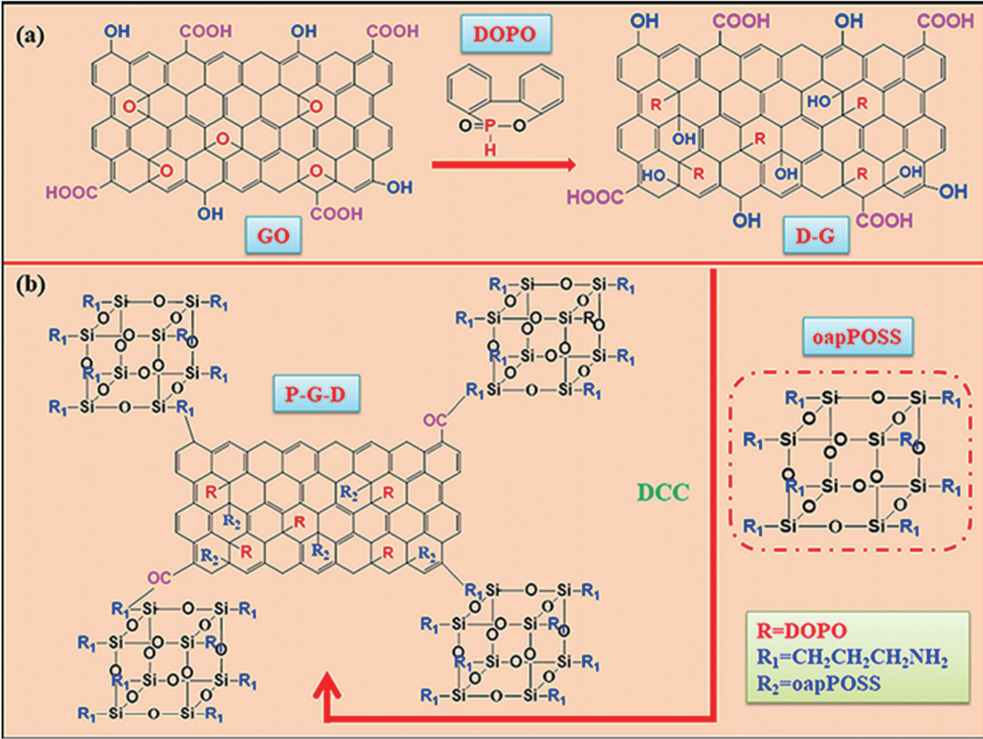


图 3 P-G-D 复合材料合成路线(2019 The Royal Society of Chemistry 版权许可)^[52]
Figure 3 Synthesis route of P-G-D composite materials (Reprinted with permission from Ref. [52];
Copyright 2019 The Royal Society of Chemistry)

OP950 之间并没有发生化学反应。因此,OM-POSS 与 OP950 之间的协同作用并不是由于化学反应,而是由于 OM-POSS 对炭层的增强作用以及 OM-POSS 升华或分解可以在膨胀阻燃体系起到气源的作用等物理效果,阻燃作用机理为物理阻燃和气象阻燃。

Li 等^[58]以 POSS 作为阻燃剂,通过层层自组装技术成功地将八铵 POSS 和八聚(四甲基铵)POSS 沉积到棉纤维的外表面,形成薄膜状阻燃剂保护层。通过 POSS 分子处理后的棉纤维,具有较好的阻燃性能,可以使点燃时间增长,且可以使热释放峰值下降超过 40%。POSS 分子结构式以及层层自组装制备方法如图 4。通过 UL-94 垂直燃烧测试发现,纯棉纤维织物完全烧尽,没有炭层残留,而所有经过层层自组装阻燃处理过的棉纤维织物都有明显的炭层残留。

Didane 等^[59,60]分别使用三种不同分子结构的 POSS 与 OP950 复配用于阻燃 PET 这三种不同分子结构的 POSS 分别是八甲基 POSS(OM-POSS)、乙烯基聚硅倍半氧烷(FQ-POSS)和十二苯基 POSS(dodecaphenyl POSS,DP-POSS)。分别在 PET/OP950 复合材料中添加 1wt% 的 POSS 颗粒,发现 FQ-POSS 和 DP-POSS 比 OM-POSS 可以更好地提高 PET/OP950 复合材料的热稳定性。Louisy 等^[61]指出,当采用 POSS 分子与含二乙基次磷酸铝的阻燃剂复配阻燃 GF-PBT 时,阻燃剂之间的相互作用不仅与 POSS 本身的结构特征有关,而且与实际样品燃烧条件也有很大关系,因为燃烧条件不同,意味着样品分解速率和成炭过程等都将产生很大变化。Wang 等^[62]通过熔融共混方法将八氨基 POSS 与三聚氰胺磷酸盐复配(OAPS)添加到 PBS 中,研究 PBS/MP/POSS 纳米复合材料的阻燃性能。结果发现,添加 OAPS 以后,PBS/MP/POSS 纳米复合材料的极限氧指数、UL-94 垂直燃烧等级以及锥形量热仪测试结果并没有比 PBS/MP 复合材料明显提高。可以看出,在聚酯及纤维素的阻燃中,POSS 在该基材中主要是通过促进炭层的形成,以及与其它阻燃剂协同阻燃来达到特定的阻燃效果,POSS 在此类聚合物阻燃方面有巨大的潜力,值得人们更多的去研究。

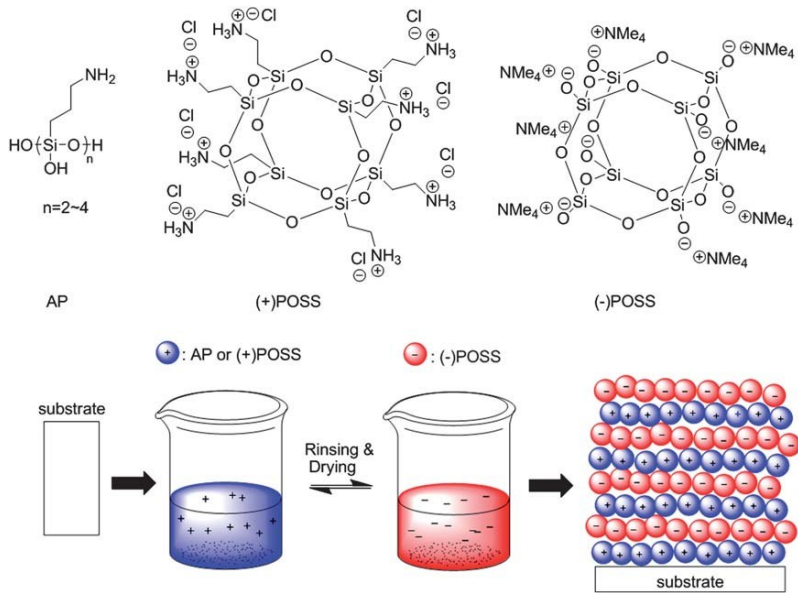


图 4 棉纤维表面阻燃剂分子结构以及层层自组装过程示意图(2011 The Royal Society of Chemistry 版权许可)^[58]

Figure 4 Molecular structure of flame retardants on the surface of cotton fibers and schematic diagram of layer self-assembly process (Reprinted with permission from Ref. [58]; Copyright 2011 The Royal Society of Chemistry)

2.3 POSS 阻燃环氧树脂

Zhang 等^[63]研究了含过渡金属的笼型倍半硅氧烷(M-POSS)对环氧树脂热稳定性及阻燃性能的影响。过渡金属(Co 或 Fe)配合物(M-POSS)以八羧基倍半氧硅氧烷(Octa-POSS)为原料制备,其制备过程如图 5 所示。研究发现该配合物能够增加环氧树脂(EP)的交联强度,且对提高材料的机械性能、介电性能和热稳定性都有一定影响。此外,该团队还用稀土中的过渡金属与笼型倍半硅氧烷改性合成了 M@POSS-COOH 结构,实验发现该化合物通过材料表面的元素催化和表面的富集,能够显著增加环氧树脂残炭的数量,大大减少了环氧树脂燃烧时的烟密度与火灾隐患。

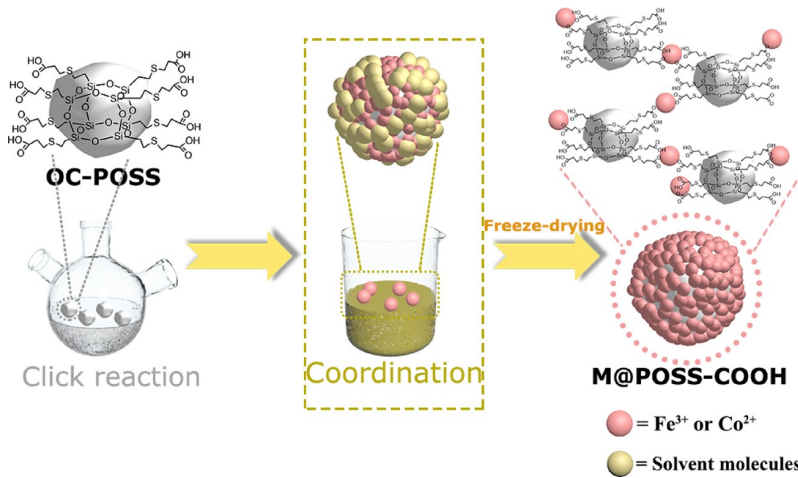


图 5 M@POSS-COOH 制备过程的示意图(2021 Elsevier Science & Technology Journals 版权许可)^[63]

Figure 5 Schematic diagram of the preparation process of M@POSS-COOH (Reprinted with permission from Ref. [63]; Copyright 2021 Elsevier Science & Technology Journals)

Liu 等^[64]研究了含环氧基和苯基的不同 Si 骨架 POSS, $T=3, 4, 5$, 将其添加到环氧树脂中表征发现环氧树脂的氧指数烟密度降低约 30%, LOI 值达到了 26.4%, 放热速率峰值降低了 62% 左右。这是因为

POSS 骨架中的 Si—O—Si、Si—O—C 和 Si—C 凝聚相的形成,提高了热性能炭层的稳定性、强度和完整性。而 POSS 与不同化合物协效阻燃可以形成不同的碳层,如 Xu^[65]研究了 DOPO-POSS 与钛酸四丁酯(TBT)协同阻燃,当 DOPO-POSS 添加量在 4wt%,TBT0.5wt%时,极限氧指数由 19.5 提高到 24.2,外焦层结构为 Si—O—Ti 和 Ti—O—P 结构。除此之外 POSS 对环氧树脂的阻燃机理也与其可以改变环氧树脂的微观结构参数有关,Xie 等^[66]通过计算机模拟研究了苯基 POSS 和甲基 POSS 对环氧树脂热稳定性的影响机理,POSS 的加入对环氧数值的微观结构参数产生了影响,随着 POSS 填料的增加,符合材料的自由体积分数(FFV)和均方位移(MSD)都有所增加。以上表明,POSS 对环氧树脂的阻燃主要是通过促进炭层形成、提高热分解温度、改变材料的微观结构参数等来达到阻燃的效果。

2.4 POSS 阻燃硅橡胶

Sirin^[67]将辛氨脒酸 POSS(OM-POSS)纳米粒子应用在硅橡胶(SR)中,发现 OM-POSS 不仅能够降低 SR 的交联密度,且对复合材料的热稳定性有着一定影响,OM-POSS 添加量为 7wt%时,5%热失重分解温度由 400℃提高到 441℃。Wu 等^[68]将七苯基乙炔基多面体低聚倍半硅氧烷(HPVPOSS)掺入到液态硅橡胶(ALSR)中发现 HPVPOSS 同时增强了 ALSR 的阻燃性和热稳定性,当 HPVPOSS 添加量为 15wt%时,极限氧指数可以到达 31%。这是由于自由基的猝灭作用和对 ALSR 交联炭化的催化作用,通过产生氨基自由基和苯基自由基,HPVPOSS 抑制了 ALSR 在凝聚相中的热降解,并在气相阻燃中能够淬灭活性自由基,其过程如图 6 所示;HPVPOSS 也促进了 ALSR 的交联炭化并在 ALSR 表面形成致密的二氧化硅保护层,有效地阻碍了热传递和氧扩散。

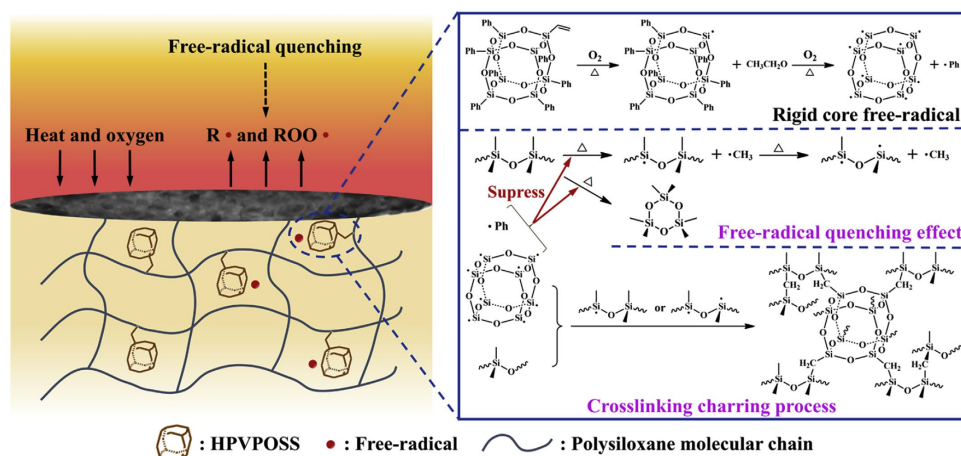


图 6 HPVPOSS 对 ALSR 阻燃过程(2018 Elsevier Science & Technology Journals 版权许可)^[68]

Figure 6 Flame retardant process of HPVPOSS to ALSR (Reprinted with permission from Ref. [68];

Copyright 2018 Elsevier Science & Technology Journals)

与此不同的是,杨鉴泉^[69]研究了八苯基硅倍半氧烷(OPS)和八乙烯基硅倍半氧烷(OVP)对硅橡胶耐烧蚀速率的影响。结果表明,OVP改性的硅橡胶表现出最佳的耐烧蚀性能,含有 15wt% OVP 的硅橡胶线烧蚀率为 0.121mm/s,相比纯硅橡胶降低了 84.8%,且燃烧后的炭层更加致密;而在牟秋红^[70]的研究中也发现聚八苯基硅倍半硅氧烷能提高硅橡胶的成炭率,原因在于其与硅橡胶形成的交联结构有助于炭层交联网络的形成。葛铁军^[71]发现八(三甲氧基硅乙基)笼形倍半硅氧烷(OPS)能够提高乙烯基硅橡胶的初始热分解温度,当 OPS 添加量为 9wt%时,乙烯基硅橡胶的热分解温度由 329.7℃提高到 420.4℃。因此 POSS 在阻燃橡胶方面有着较好的阻燃效果,其作用机理主要表现在提高成炭率,降低热降解以及气相阻燃中的自由基猝灭原理。

2.5 POSS 阻燃其它高分子聚合物

Vladimir^[72]研究了环氧环己基 POSS 对氰酸树脂热稳定性的影响,合成并表征了基于交联氰酸酯树

脂(CER)的热稳定纳米复合材料,并掺杂有 0.025wt%至 10wt%的环氧环己基笼型倍半硅氧烷(ECH-POSS)纳米颗粒。实验发现每个反应性 ECH-POSS 单元均可与基质具有多个共价键; T_g 表征发现该纳米复合材料玻璃化转变温度在 300℃,并且在 450~750℃时还具有较好的热稳定性。由于其较好的热稳定性和机械性能,该纳米复合材料被认为是在航空航天、潜水、微电子工业以及不同产品的“耐高温区域”中最有前景的材料。

Zhang^[73]通过熔融挤出和注塑成型法,制备了具有 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲基十氧化物(DOPO)和含 DOPO 的多面体低聚倍半硅氧烷(DOPO-POSS)的丙烯酸(PLA)复合材料。研究了 PLA/DOPO 和 PLA/DOPO-POSS 的阻燃性能,结果表明 5wt% DOPO 增加了 PLA 的极限氧指数,而 5wt% DOPO-POSS 仅稍微提高了它的极限氧指数。DOPO-POSS 可以减少 PLA 复合材料的热释放和烟气释放,而 DOPO 增加了 PLA/DOPO 化合物的烟气释放,张文超指出从达到热释放峰值的时间来判断,含 DOPO-POSS 的 PLA 具有更好的阻燃性。

Yu 团队研究了三种官能团 POSS 三硅醇苯基多面体低聚倍半硅氧烷(T-POSS),八氨基苯基多面体低聚倍半硅氧烷(OAPS)和八苯基多面体低聚倍半硅氧烷(OPS)对酚醛树脂(PR)阻燃性能的影响^[74]。结果表明,与 OAPS 或 OPS 相比,T-POSS 在提高 PR 的阻燃性方面更有效。同时,与纯 PR 相比,PR/4%T-POSS,PR/4%OAPS 和 PR/4%OPS 的热释放峰值分别显著降低了 53.3%,61.9%和 40.0%。此外,PR/4%T-POSS 的热稳定性和抗弯强度明显高于所有其它 PR 复合材料,研究表明将 POSS 结构引入酚醛树脂固化交联网络结构中,有助于提高酚醛树脂的耐热性能和力学性能。

Wang 等^[75]将含有 DOPO 基团的 POSS(DOPO-POSS)添加到 BMI 中,研究 DOPO-POSS 对 BMI/DOPO-POSS 纳米复合材料阻燃性能的影响。BMI 树脂是通过 4,4'-双马来酰亚胺苯基甲烷(4,4'-Bismaleimidophenyl Methane,BDM)和 2,2'-二烯丙基双酚 A (2,2'-Diallyl Bisphenol A,DBA)固化而成的。添加 DOPO-POSS 之后,BMI/DOPO-POSS 纳米复合材料的极限氧指数从纯 BMI 的(25.3±0.5)%大幅度提高到(38.5±0.5)%。纯 BMI 在垂直燃烧测试中只能达到 UL-94 V-1 级,不能满足高性能材料领域的应用要求,而添加了 DOPO-POSS 的 BMI/DOPO-POSS 纳米复合材料则可以达到 UL-94 V-0 级。他们指出 DOPO-POSS 可以促使材料形成类陶瓷结构炭层,如图 7 所示;提高燃烧过程中 BMI 的石墨化程度,有助于材料形成完整密实的炭层,而这种提高是硅、磷协同作用造成的,含磷部分可以加速材料燃烧过程中的成炭作用,而含硅部分则可以提高炭层的热稳定性、减缓其降解速率。

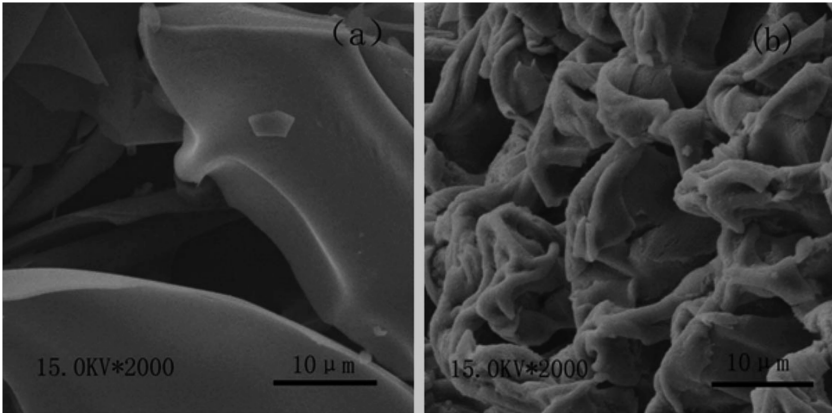


图 7 BMI(a)和 BMI/15%DOPO-POSS 复合材料(b)的 SEM 照片
(2015 John Wiley & Sons-Books 版权许可)^[75]
Figure 7 SEM images of BMI (a) and BMI/15% DOPO-POSS composite (b)
(Reprinted with permission from Ref. [75]; Copyright 2015 John Wiley & Sons-Books)

3 POSS 在聚合物中的阻燃机理概述

POSS 化合物的结构及其对聚合物/POSS 纳米复合材料阻燃机理越来越引起广泛关注,POSS 在聚合物中发挥阻燃作用,包括增加聚合物/POSS 复合材料热稳定性和耐烧蚀性能,其机理可以分为以下四个方面:

(1) 聚合物/POSS 纳米复合材料在燃烧过程中能够形成更加有效的炭层,被认为是 POSS 最主要的阻燃模式,POSS 通常是通过这种方式来提高材料最终的阻燃性能。聚合物在空气中燃烧时,POSS 分子上的有机基团将会随着 Si—C 键的断裂而失去,随着燃烧的进行,POSS 的无机骨架结构将发生融合并形成热氧稳定的 Si—O—Si 结构类陶瓷表面,达到隔热隔氧的作用,从而阻止聚合物进一步氧化和燃烧;而不同化合物与 POSS 的协效阻燃可以形成不同的炭层,如与钛酸四丁酯^[67]的协效阻燃中形成的 Si—O—Ti 和 Si—O—Si 炭层。

(2) POSS 的催化作用能够影响聚合物的燃烧行为,如在阻燃环氧树脂^[69]、硅橡胶^[70]酚醛树脂^[71]时,POSS 分子上的有机基团在热分解过程中形成的自由基可以加速聚合物基材的分解,这种催化作用通常会导致复合材料点燃时间的缩短;但是这种催化作用将有利于聚合物/POSS 纳米复合材料更快地形成有效炭层,对未燃烧基材进行有效保护。POSS 分子的另外一种催化作用是某些 POSS 分子结构中带有金属元素,这些金属元素可以改变聚合物基材的分解过程,增加材料的残炭量(率)并改善炭层形貌,使炭层发挥更好的物理屏障作用,如过渡金属 POSS^[72]阻燃环氧树脂。

(3) POSS 与传统阻燃剂之间存在显著的协同作用,而且这种协同作用经常发生在 POSS 含量非常低的情况下,在采用传统阻燃剂的聚合物材料中添加 POSS 纳米粒子可以有效提高材料最终的阻燃性能,如钛酸四丁酯^[73]、DOPO^[74]等;或者在满足原有阻燃性能的前提下大幅度降低传统阻燃剂的添加量。

(4) 由于 POSS 存在多变的结构优势,因此研究者发现 POSS 存在很多分子内协同阻燃作用。很多阻燃元素,包括磷^[75]、氮、硼^[75]、铁^[76]、硫或金属元素已经通过化学方法成功地连接到了 POSS 结构中,由于 POSS 与聚合物具有良好的相容性且添加方式多样,所以这些阻燃物质将能够以更多样的添加形式进入到聚合物基材中,并获得比传统方法更好的分散状态,使材料具有更好的阻燃性能。

4 总结与展望

POSS 阻燃剂具有无毒、环保、无卤素等优良性质,尤其是其 R 基团可调节性为新型环保纳米阻燃剂的设计与合成提供了条件。一方面基于 R 基团进行 P、B、N 等阻燃元素的修饰;另一方面则可以通过与其它无机/有机阻燃剂接枝从而形成阻燃性能更好的阻燃体系。

现如今 POSS 已经有了比较成熟的合成路线,但其衍生物的发展呈现多元化的趋势,探究不同官能化 POSS 对聚合物的阻燃性能、热稳定性、热氧稳定性、拉力性能等参数的影响为今后的主要发展方向;此外,在聚合物的阻燃中 POSS 与其它阻燃剂复合后的协效作用可以让其阻燃性能达到优势互补,根据聚合物种类的差异引入不同的 POSS 和其它组分,并研究体系的协同阻燃也是未来的研究方向之一。

参考文献:

- [1] Meads J A, Kipping F S. Chem Soc, 1915, 1(5):107459~107468.
- [2] Haddad T S, Viers B D, Phillips S H. Organomet Polym, 2001, 11(3):155~164.
- [3] Bhattacharya K, Banerjee S L, Kundu M, Mandal M, Singh N K. Adv Mater Sci, 2020, 11(6):111~120.
- [4] Haddad T S, Lichtenhan J D. Macromolecules, 1996, 29(22):7302~7304.
- [5] Zhang W W, Zhang W C, Qin Z L, Zhang X, Yang F, Qiao L, Yang R J. Polym Adv, 2020, 31(8):1836~1846.
- [6] Phillips S H, Haddad T S, Tomczak S J. Curr Opin Solid, 2004, 8(1):21~29.
- [7] Ferrante M, Cicciu F, Fallico R, Sciacca, Fiore M. Sanita Pubblica, 2012, 68(6):875~883.

- [8] Zhang W C, Li X, Yang R J. *Polymer*, 2011, 96(12):2167~2173.
- [9] Hsiao S H, Dai L R. *Polym Part A Chem*, 2015, 37(13):2129~2136.
- [10] Blanco I, Bottino F A, Cicala G, Ognibne G, Tosto C. *Molecules*, 2020, 25(13):2967~2982.
- [11] Dhanapal D, Palanivelu S, Srinivasan A K. *Adv Silicon Sci*, 2014, 30(3):1~12.
- [12] Zhang X J, Shen W W, Dou J C, Meng Y, Fang S M, Liu R X. *J Appl Polym Sci*, 2020, 12(137):48486.
- [13] Yuasa S, Sato Y, Imoto H, Naka K. *Bull Chem Soc Jpn*, 2019, 92(1):127~132.
- [14] Lu S Y, Hamerton I. *Prog Polym Sci*, 2002, 27(8):1661~1712.
- [15] Zhang L, Wang C, Zhang Y, Zhang S, Ma M, Zhang S, Tao Z, Li W. *Appl Surf Sci*, 2012, 12(2):153~163.
- [16] Laine R M, Roll M F, Shah R, Eldridge D. *Macromolecules*, 2011, 44(5):1073~1109.
- [17] Konietzny R, Koschine T, Ratzke K, Staudt C. *Sep Purif Technol*, 2014, 10(123):175~182.
- [18] Talla F, Vilario F G, Rizk M. *Int J Polym Biomater*, 2020, 11(4):2142~2149.
- [19] Kai H, Yi F X, Zhan C G. *Iron Steel*, 2016, 12(6):1132~1138.
- [20] Kannan R Y, Salacinski H J, Butler P E, Seifalian A M. *Cheminform*, 2010, 37(4):2041~2049.
- [21] Haddad T S, Mabry J M, Ramirez S. *US20130072609*, 2013-09-14.
- [22] Alberto, Fina, Monticelli, Camino, Orietta, Giovanni. *Mater Chem*, 2010, 20(42):9297~9305.
- [23] Dumanlilar B, Dilek C. *J Supercrit Fluid*, 2020, 16(3):2314~2326.
- [24] Gomes M A, Pessanha Q, Toledo R, Lube L, Ferandes C, Horn A. *Mol Struct*, 2020, 1220:128738.
- [25] Sabet S M, Mahfuz H, Terentis A C, Nezakat M, Hashemi J. *Materials*, 2018, 17(7):1106~1115.
- [26] Wheeler P A, Fu B X, Lichtenhan J D, Jia W, Mathias L J. *Appl Polym Sci*, 2006, 102(3):2856~2862.
- [27] Dga B, Yca B, Pwa B, Fan L C, Ywa B, Bla B L. *Cleaner Prod*, 2020, 2(57):120~146.
- [28] Liu F G, Xue X, Wang X, Li Y. *Polym Tech*, 2019, 18(9):1365~1371.
- [29] Lan G, Xia H, Qiang F, Bing L, Chen X, Yang R. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(20):1366~1373.
- [30] Tamburaci S, Tihminlioglu F. *Materials*, 2018, 29(1):1198~1209.
- [31] Fina A, Abbenhuis H C, Tabuani D, Camino G. *Polymer*, 2005, 46(19):7855~7866.
- [32] Fina A, Abbenhuis H C, Tabuani D, Camino G. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91(10):2275~2281.
- [33] Wang X, Wu L, Li J. *Adv Polym Tech*, 2011, 30(1):33~40.
- [34] Zheng L, Kasi R M, Farris R J, Coughlin E B. *Polym Part A*, 2002, 40(7):885~891.
- [35] Li Y C, Mannen S, Schulz J, Grunlan J C. *Mater Chem*, 2011, 21(9):3060~3069.
- [36] Jash P, Wilkie C A. *Polym Degrad Stabil*, 2005, 88(3):401~406.
- [37] Vahabi V, Ferry L, Longuet C, Otazaghine B, Negrell G C, David G, Lopez-Cuesta J M. *Mater Chem Phys*, 2012, 136(2~3):762~770.
- [38] Fox D M, Lee J, Jones J, Zammarano M, Gilman J. *ECS Transactions*, 2010, 33(7):99~108.
- [39] Barczewski M, Chmielewska D, Dobrzynska-Mizera M, Dudziec B, Beata, Sterzynski T. *Polym Anal Charact*, 2014, 19(6):500~509.
- [40] Lei L, Yuan H, Lei S, Nazare S, He S, Hull R. *Materials*, 2007, 42(12):4325~4333.
- [41] Alongi J, Brancatelli G, Rosace G. *Appl Polym Sci*, 2012, 123(1):426~436.
- [42] Yu G, He C, Qing F L. *Polym Part A*, 2011, 49(24):5152~5161.
- [43] Awad W H, Nyambo C, Kim S, Dinan R J, Fisher J W, Wilkie C A. *ACS Sym Ser*, 2009, 1013:102~117.
- [44] Bourbigot S, Turf T, Bellayer S, Duquesne S. *Polym Degrad Stabil*, 2009, 94(8):1230~1237.
- [45] Ikeda M, Saito H. *React Funct Polym*, 2007, 67(11):1148~1156.
- [46] Glodek T E, Boyd S E, Mcaninch I M, Lascala J J. *Compos Technol*, 2008, 68(14):2994~3001.
- [47] Lu T, Liang G, Guo Z. *Appl Polym*, 2010, 101(6):3652~3658.
- [48] Wang Z, Wu W, Zhong Y H, Ruan Z M, Hui L L. *Appl Polym*, 2015, 132(9):41541~41510.
- [49] Devaraju S, Vengatesan M, Selvi M. *Therm Anal Calorim*, 2014, 117(3):1047~1063.
- [50] Li Y C, Mannen S, Schulz J, Grunlan J C. *Mater Chem*, 2011, 21(9):3060~3069.
- [51] Fina A, Tabuani D, Carniato F, Frache A, Camino G. *Thermochimica Acta*, 2006, 440(1):36~42.
- [52] Yuan G, Yang B, Chen Y. *Compos Part A Appl*, 2019, 117:345~356.
- [53] Qian Y, Wei P, Jiang P K, Hao J W, Du J X. *Compos Part B Eng*, 2013, 7(8):1874~1886.
- [54] Wang J Y, Ye Z, Joly H. *Macromolecules*, 2007, 40(17):6150~6163.
- [55] Koech J K, Shao Q, Mutua F N, Wang Y M. *Adv Mater Sci*, 2013, 3(1):93~97.

[56] Yoon K H, Polk M B, Park J H, Min B G, Schiraldi D A. Polym Int, 2010, 54(1):47~53.

[57] Vannier A, Duquesne S, Bourbigot S, Alongi J, Delobel R. Thermochimica Acta, 2009,495(1):155~166.

[58] Li Y C, Mannen S, Schulz J, Grunlan J C. Mater Chem, 2011, 21(9):3060~3069.

[59] Didane N, Stephane G, Devaux E, Lemort G, Capon G. Polym Degrad Stabil, 2012, 97(6):879~885.

[60] Didane N, Giraud S, Devaux E, Lemort G. Polym Degrad Stabil, 2012, 97(12):2545~2551.

[61] Louisy J, Bourbigot S, Duquesne S, Desbois P, Konig A, Klatt M. Polimery-W, 2013, 14(9):2421~2434.

[62] Wang X, Wu L, Jin L. Adv Polym Tech, 2015, 30(1):33~40.

[63] Zhang W Y, Zhang W C, Pan Y T, Yang R J. J Hazard Mater, 2021, 401:123439.

[64] Liu L, Zhang W C, Yang R J. Polym Adv Technol, 2020, 11,(10):182~196.

[65] Xu H, Zhang X H, Y Guo, Liu X Y, Zhao X J, Zhou H, Zhang S L, Zhao T. Polymers-Basel, 2021, 13(9):1363.

[66] Xie J, Xiao C, Zhang L. Mol Graphics Modell, 2021, 10(7):96~101.

[67] Sirin H, Kodal M, Karaaga B, Ozkoc G, Badagul. Compos Part B, 2016, 12(6):370~381.

[68] Wu T Y, Qiu J D, Lai X J, Li X Q, Zeng X G. Polym Degrad Stabil, 2019,159:163~173.

[69] 杨鉴泉,任芝瑞,何吉宇,杨荣杰. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(5):35~42.

[70] 牟秋红,王峰,彭丹,张方志,李金辉,赵宁,于一涛,李冰. 化工进展, 2017, 36(4):1324~1332.

[71] 葛铁军,张美玲. 橡胶工业, 2019, 66(09):657~660.

[72] Vladimir B, Alexander F, Pavel Y, Demind K, Larisa E, Olga G, Valery R, Olga S. Polym Compos, 2020, 41(5):1900~1912.

[73] Liu L C, Zhang W C, Yang R J. Polym Adv Technol, 2020, 31(9):2058~2074.

[74] Yu B D, He J Y, Yang R J. Compos Part B Eng, 2019, 30(8):2075~2085.

[75] Wang Z, Wu W, Zhong Y H, Ruan M Z, Hu L L. J Appl Polym Sci, 2015, 132(9):41545~41555.

[76] Chatterjee S, Ohshio M, Yusa S I, Ooya T. ACS Appl Polym Mater, 2019, 1(8):2108~2119.

Overview of the Application of Cage Sesquioxane in Flame Retardant Polymers

LIU Shu-jing, ZHU Peng^{*}, HU Hao, XU Li-dong

(School of Urban Construction and Safety Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), as a kind of organic-inorganic hybrid material with nanometer structure, has attracted more and more researchers' attention. This is attributed to the excellent thermal and thermo-oxygen stability of Si—O—Si structures in POSS compounds, as well as the extensive adjustability of their organic groups. Combining POSS nanoparticles into polymer materials can significantly improve the flame retardancy, ablative resistance, heat resistance, oxidation resistance, mechanical properties and processing properties of polymer/POSS composites. In this paper, the structure, properties and synthesis methods of POSS are introduced to describe the changeable properties of POSS, summarize the research progress and the mechanism of functional POSS in polymer flame retardant, and look forward to the development trend of POSS in polymer flame retardant.

Key words: POSS; The Modification; Flame Retardant; Functional group; Polymer