

POSS改性传统聚合物的研究进展

刘玉荣 黄玉东 张学忠 杨小波

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

文 摘 综述了多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS)改性传统聚合物的作用及其应用;介绍了 POSS的纳米级笼形结构、良好的热力学和化学稳定性及耐热、阻燃等以及溶胶 - 凝胶法合成 POSS的优缺点。重点介绍了 POSS改性传统聚合物的作用:如提高聚合物的使用温度,降低聚合物的介电常数,提高改性体系的力学性能和阻燃性能。并指出 POSS改性传统聚合物在航空航天领域及塑料工业中的应用,对 POSS改性传统聚合物的增强机理及 POSS新的合成途径作了展望。

关键词 POSS改性,传统聚合物,有机 - 无机杂化

Research on Reinforcing Conventional Polymers by POSS

Liu Yurong Huang Yudong Zhang Xuezhong Yang Xiaobo

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The significance and application of reinforcement of conventional polymers by POSS are reviewed. At first, the nanometer level cage structure, good thermodynamical and chemical stability and flaming retarding properties, and relative merits of sol-gel synthetic method of POSS are introduced. Moreover, the functions of modifying conventional polymers by POSS are presented, including improving the service temperature of polymer, lowering the dielectric constant of polymer, enhancing the mechanical performance of modified system and reinforcing the flame retardance of polymer. Then the applications of reinforcing conventional polymers by POSS in the fields such as aerospace field and plastic industry are indicated. In the end, the enhancement mechanism of POSS modifying conventional polymers and the new synthetic method are predicted.

Key words POSS reinforce, Conventional polymers, Organic-inorganic hybrid

1 前言

传统的聚合物具有良好的加工工艺性和相对低的成本,但由于其自身固有的低模量、低稳定性,使其应用受到了一定程度的限制。多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS)是一种近年来在国际上受到广泛关注的聚合物增强材料^[1],由 POSS改性聚合物制备的有机 - 无机纳米杂化结构材料体系与传统的纳米复合材料相比有四大优点:(1)合成工艺简单有效;(2)无机纳米颗粒和空穴在体系中具有均匀的分散

度;(3)合成材料时属于化学过程,形成的颗粒与本体间的表面结合力大大强于传统的物理机械掺混的表面结合力;(4)可以通过控制合成条件来控制无机纳米颗粒的尺寸,进行分子组装,从而达到控制所需材料宏观性质的目的。这种新的改性传统聚合物的方法已经成为目前新一代聚合物的研究热点。

2 POSS的结构、性能及合成方法

倍半硅氧烷 (Silsequioxane)是一类结构简式为 $(R_3SiO_{1.5})_n$ ($n = 4$)的化合物^[2],分子中 R基团可以是

收稿日期:2004 - 10 - 18

作者简介:刘玉荣,1978年出生,博士研究生,主要从事高分子材料的研究工作

氢原子、烷基、亚烷基、芳基、亚芳基或者是这些基团的取代基,主要有无规、梯形、桥形、笼形等不同的结构类型,其中 POSS 是最先发展和应用最多的一种。POSS 单体是一类以 Si—O 为骨架联接成的环状纳米级笼状分子(如图 1 所示)。POSS 结构主要具有如下两个特点:(1)包含有由 Si 和 O 组成的无机支架结构,赋予杂化材料良好的耐热及力学性能;(2)外部连接烷烃取代基或活性反应基团,有机基团能够改善 POSS 与聚合物之间的相容性,反应性基团可以实现 POSS 与聚合物之间的化学键合作用^[3]。

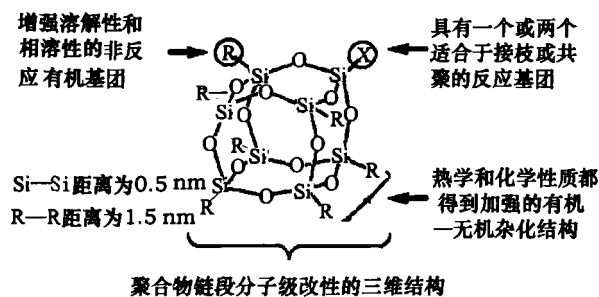


图 1 POSS 分子结构剖析图

Fig 1 Profile of POSS molecular structure

POSS 独特的结构与传统的碳氢化合物和无机物相比,在性能上有了显著的改善,其优点概括如下:便于分子“裁剪”与组装;材料均一透明、耐热阻燃、硬度高、耐刮擦;与有机溶剂有良好的相溶性;不产生挥发性物质;结构稳定,不易收缩和变形;表面疏水,且黏度小;具有良好的热力学稳定性和化学稳定性;不释放挥发性有机成分,是无味和无污染的材料。因此 POSS 具有广阔的应用与开发前景。

POSS 的制备一般采用溶胶-凝胶法,即在碱性/酸性催化剂存在下通过水解三氯硅烷或三烷氧基硅烷进行合成^[4,5]。由于三官能硅烷化合物在酸或碱的催化下很容易发生水解缩合,反应过程相当复杂,不同反应条件可能得到性质截然不同的产物。影响反应的因素很多,如溶剂的性质、单体的浓度、单体的取代基和官能基的性质、催化剂种类、反应温度、水的用量以及产物的溶解性等。一般情况下,三官能硅烷水解缩合倾向于形成交联的三维或网状聚合物,而形成齐聚笼形倍半硅氧烷则比较困难,必须对反应条件进行控制,因此高纯 POSS 单体的成本

宇航材料工艺 2005 年 第 2 期

很高。目前国内还无法制得高纯 POSS,且制备 POSS 的合成反应周期很长,一般在 7~9 d。上述原因极大的限制了 POSS 在国内的推广及应用^[6~8]。

3 POSS 改性传统聚合物的作用

由于 POSS 是具有上述特殊微观结构的杂化体系,使得它在改性聚合物方面具有无可比拟的优势:可以将 POSS 改变成含不同官能团的单体,其活性反应基团可以与多种聚合物反应;将 POSS 作为封端基或交联固化中心,形成有机-无机杂化聚合物,以满足改性各种不同聚合物的需要。POSS 的接入给传统聚合物的性能所带来的变化主要有以下几方面。

3.1 提高聚合物的使用温度

POSS 中有机基团连接着耐热性很强的无机分子,使得加入 POSS 的聚合物在一般聚合物的降解温度下仍能保持原有状态不变,因而 POSS 在高温条件下十分稳定,当温度达到 400 时仍然具有热稳定性;同时由于 POSS 具有特殊的笼状结构,其分子量与分子尺寸均较一般的无机填料大,使之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,因此它可使几乎所有热塑性和热固性聚合物的使用温度有所提高。

将 POSS(R 为氨基苯基)组分引入到聚酰亚胺(PD)中^[9],采用传统的溶胶-凝胶法制备的 POSS/PI 纳米复合材料与纯的 PI 相比,玻璃化转变温度(T_g)从 301.4 提高到 421.0。对于 POSS(R 为环戊基)甲基丙烯酸酯-异丁烯酸甲酯共聚物而言,仅加入 5% (摩尔分数) POSS 就可以使 T_g 提高 50^[10,11]。对 POSS(R 为环己基)苯乙烯的性能研究表明^[12],杂化材料的 T_g (396) 与分解温度 T_d (445) 分别高于 4-甲基苯乙烯聚合物的 T_g (116) 与 T_d (388)。对于 POSS/MA (丙烯酸甲酯)杂化共聚物的研究表明^[13],POSS(R 为环己基)MA 杂化聚合物具有很高的热稳定性,在 389 才开始分解,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在 200 以上就开始分解,POSS 的加入使 T_d 升高了 188。

3.2 降低聚合物的介电常数

纯的 POSS 纳米分子具有较低的介电常数(2.1~2.7),将 POSS 单体引入到其它聚合物中,可以有效降低聚合物的介电常数。大多数 PI 的介电常数为 3.1~3.5,已经采取了一些措施降低其介电常数,如合成氟化聚酰亚胺,但其力学性能很差,且单体价格

昂贵。仅将 2.5% (摩尔分数) 的 POSS (R 为氨基) 组分引入到 P 中, 介电常数就从 3.40 降到 3.09^[14], 且可以通过改变 POSS 的比例调节介电常数^[15]。

3.3 提高改性体系的力学性能

POSS 的加入可使聚合物强度大幅度提高, 并大大增加聚合物的弹性模量和硬度, 且基本不改变原有聚合物的应力-应变特性。一般提高聚合物的力学性能会伴随着加工难度的增加, 而由于 POSS 的纳米尺寸结构, 其加入可在提高力学性能的同时降低黏度, 保持聚合物原有的加工性。文献 [16] 探讨了三乙氧基官能团 POSS (T-ene-POSS) 和三羟基官能团 POSS (T-ol-POSS) 改性环氧树脂的固化体系, 两类 POSS 以化学键连入环氧高分子链段中, 由于其庞大的笼状结构, 提高了改性体系高温下的力学性能, 特别是 T-ol-POSS 改性后固化体系在 800 °C 时断裂强度及断裂伸长率与纯体系相比提高了三倍以上。

3.4 增强聚合物的阻燃性

与通用的阻燃塑料相比, 含有 POSS 的聚合物显示出了显著的延迟燃烧特性, 并大大降低燃烧热。由于 POSS 结构类似于一个小小的“沸石”, 因而一般都具有非常好的耐热性, 而且受热分解后的残余物为 SiO_2 , 且含量非常高, 有些甚至达到 87% (质量分数), 所以 POSS 改性聚合物的阻燃性非常好。

一般含有双键或环氧基的笼型倍半硅氧烷大分子的单体固化后, 分解温度都可达到 225~300 °C 左右^[5]。据文献 [17] 报道聚苯醚基树脂组合物中笼形倍半硅氧烷和 (或) 该笼形倍半硅氧烷的部分断裂结构的引入使聚苯醚基树脂组合物具有优异的阻燃性。这在工业上是很有用的。

4 POSS 改性聚合物的应用

由于 POSS 聚合物杂化体系具有特殊的微观结构, 体现在宏观上的性能也大大优于传统的两相掺混的纳米复合材料, 其应用前景广泛^[18~20]。目前主要应用于航空航天领域及塑料工业。

4.1 航空航天领域

POSS 聚合物为含硅交联体系, 具有很好的热学性能。POSS 可作为添加剂通过聚合或交联作用与普通树脂相结合, 从而显著提高树脂的耐热性, 因此 POSS 改性聚合物可以合成耐高温材料, 用于航天飞行器、火箭、导弹等^[21]。此外, 该材料结构含有

均匀的纳米级空穴, 具有良好的低介电常数, 可用作航天透波材料。

在航空领域, POSS 还具有很好的抗原子氧的能力, 原子氧使其表面转化为氧化硅, 完全氧化的外层阻止氧原子进一步侵入。一层 POSS 聚合物薄膜就具有很好的抗原子氧的能力, 还有可能提高韧性^[22]。POSS 聚合物还可用于火箭发动机的隔热层, 这种发动机不仅能耐高温, 而且还能形成很大的温度梯度, 内部温度约为 3000 °C, 外部则仅为 200 °C。POSS 还可取代推进器中的耐火材料^[23]。

4.2 塑料工业

POSS 单体既能作为热固性聚合物的预聚体, 固化后得到特定性能的高分子材料, 还能通过共聚、接枝等反应引入到热塑性高分子的链侧基或两端, 得到倍半硅氧烷改性的高分子, 形成 POSS 改性的纳米复合材料。经 POSS 改性的高分子主要有聚乙烯^[24]、聚丙烯^[24]、聚对甲基苯乙烯^[25]、聚甲基丙烯酸丁酯^[26]、聚降冰片烯^[26]、环氧树脂^[27]、聚氨酯树脂^[28]、有机硅树脂^[25]、液晶^[29]等。聚合物经 POSS 改性后, 和母体聚合物相比, 耐氧化性、气体的渗透性、玻璃化转变温度、热变形和熔体强度、模量均增加, 尤其以模量的增加最为显著, 且拉伸性能基本不变, 而由其它方法制得的纳米复合材料的拉伸性能一般是下降的。POSS 用于改性通用树脂, 可以进一步扩大通用树脂及其塑料制品的应用范围, 从而产生可观的经济效益。

5 结束语

由于 POSS 具有特殊的纳米级笼形结构及与聚合物良好的结合性和相容性, 采用 POSS 改性传统聚合物所制备的有机-无机纳米杂化材料不仅具有有机材料优良的加工性、韧性与低成本, 同时还保留无机材料优异的耐热、耐氧化与力学性能。因此, POSS 改性传统聚合物能使其性能产生质的飞跃, 必将对航空航天领域和塑料工业及其相关领域产生重要影响。但对于 POSS 单体改性传统聚合物的研究而言, 还需要进一步探索: 一是要深入开展 POSS 改性聚合物的理论研究, 如建立相应的模型和理论来充分解释 POSS 改性传统聚合物的增强机理等; 二是寻找新的合成途径, 如以廉价的水玻璃或低温非碳热法得到的硅化合物为原料制备以 POSS 为核的聚合物纳米材料, 并且要缩短合成周期, 降低成本,

宇航材料工艺 2005 年 第 2 期

为 POSS 改性聚合物的广泛应用奠定基础。

参考文献

- 1 卢婷利,梁国正,宫兆合. 含倍半硅氧烷的杂化聚合物. 高分子通报, 2004; (1): 15 ~ 19
- 2 Baney R H, Itoh M, Sakakibara A et al Silsesquioxanes. Chem. Rev, 1995; 95 (5): 1 409 ~ 1 430
- 3 肖明艳,陈建敏. 有机 - 无机杂化材料的研究进展. 高分子材料科学与工程, 2001; 17 (5): 6 ~ 10
- 4 王家芳,章文贡. 溶胶 - 凝胶法合成有机 / 无机杂化材料研究进展. 高分子通报, 2001; (2): 30 ~ 36
- 5 张亚峰,孙陆逸,刘安华等. 笼型六面体倍半硅氧烷衍生物制备聚合物纳米复合材料. 化学世界, 2001; (2): 98 ~ 102
- 6 Sprung M M, Guenther F O. The partial hydrolysis of methyltriethoxysilane. J. Am. Chem. Soc., 1955; 77: 3 990 ~ 3 996
- 7 Sprung M M, Guenther F O. The partial hydrolysis of ethyltriethoxysilane. J. Am. Chem. Soc., 1955; 77: 3 996 ~ 4 002
- 8 Brown J F Jr. The polycondensation of phenylsilanetriol. J. Am. Chem. Soc., 1965; 87: 4 317 ~ 4 324
- 9 Huang J C, Hea C B, Yang Xiao et al Polyimide / POSS nanocomposites: interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties. Polymer, 2003; 44: 4 491 ~ 4 499
- 10 Schwab J J, Lichtenhan J D. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymers. Applied Organometallic Chemistry, 1998; (12): 707 ~ 713
- 11 Schwab J J, Lichtenhan J D, Chaffee K P et al Investigations into structure/property relationships for polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) based methacrylate polymers. Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1997; 38 (1): 518 ~ 519
- 12 Lichtenhan J D, Vu N O, Carter J A. Silsesquioxane-siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxane. Macromolecules, 1993; 26 (8): 2 141 ~ 2 142
- 13 Sellinger A, Laine R M. Silsesquioxanes as synthetic platforms. Thermally curable and photocurable inorganic/organic hybrids. Macromolecules, 1996; 29 (6): 2 327 ~ 2 330
- 14 Leu C M, Reddy G M, Wei K H et al Synthesis and dielectric properties of polyimide-chain-end tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. Chem. Mater., 2003; 15: 2 261 ~ 2 265
- 15 Leu C M, Chang Y T, Wei K H et al Synthesis and dielectric properties of polyimide-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites via POSS-diamine. Macromolecules, 2003; 36: 9 122 ~ 9 127
- 16 程志君. POSS 改性环氧树脂的研究. 国防科技大

学硕士学位论文, 2002: 57 ~ 58

- 17 斋藤秀夫,池田正纪. 含有硅化合物的聚苯醚基树脂组合物. CN 1487977A, 2004: 46
- 18 Phillips S H, Haddad T S, Tomczak S J. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) - polymers. Current Opinion in State and Materials Science, 2004; 8 (1): 21 ~ 29
- 19 江大志,李效东. 新一代高性能 POSS - 聚合物材料. 材料导报, 2001; 15 (5): 55 ~ 57
- 20 Li G Z, Wang L C, Ni H L et al Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review. J. Inorg. Organometallic Polymers, 2001; 11 (3): 123 ~ 154
- 21 Phillips S. Hybrid POSS polymer technology for rocket & space applications. In: 49th JANNAF Propulsion Meeting, Tucson, AZ, 1999: 14 ~ 16
- 22 Gonzalez R I, Phillips S H. In situ oxygen atom erosion study of polyhedral oligomeric silsesquioxane-siloxane copolymer. J. Adhesion Sci Technol, 2001; 15 (10): 1 199 ~ 1 211
- 23 Gilman J W, Schlitzer D S, Lichtenhan J D. Low earth orbit resistant siloxane copolymers. J. Applied Poly. Sci., 1996; 66: 591
- 24 Tsuchiba A, Bolin C, Semetz F G et al Hybrid organic-inorganic thermoplastics: styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers. Macromolecules, 1997; 30 (10): 2 818 ~ 2 822
- 25 Timothy S, Haddad R S, Hong G J et al Nanostructured hybrid organic/inorganic materials. Silsesquioxane modified plastics. Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1999; 40 (1): 496 ~ 497
- 26 Lichtenhan J D, Haddad T S, Schwab J J et al Next generation of silicon-based plastics: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites. Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1998; 39 (1): 489 ~ 490
- 27 Schwab J J, Lichtenhan J D et al Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS): silicon based monomers and their use in the preparation of hybrid polyurethanes. Materials Research Society Symposium-Proceedings Organic/Inorganic Hybrid Materials, 1998; 519: 21 ~ 27
- 28 Lee Andre, Lichtenhan J D. Viscoelastic responses of polyhedral oligosilsesquioxane reinforced epoxy systems. Macromolecules, 1998; 31 (15): 4970 ~ 4974
- 29 Mather P T, Chaffee K P, Haddad T S et al Synthesis and characterization of a semiflexible thermotropic LCP end-capped with POSS-monomers. Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1996; 37 (3): 765 ~ 766

(编辑 李洪泉)