

碳硼烷/POSS 的制备及性能

张秋红¹ 黄新¹ 袁锴¹ 贾叙东¹ 顾兆旃²

(1 南京大学化学化工学院高分子科学与工程系,南京 210093)

(2 南京大学电子科学与工程学院,南京 210093)

文 摘 碳硼烷是一类优异的耐高温原料,POSS 是一类性能优异的耐原子氧化合物。本文利用硅氢加成的方法,将两者有机结合,合成了体型交联型和线型两种碳硼烷/POSS 复合材料,并对它们的耐温性能进行了热重分析。这类材料具有优异的耐高温性能,其中体型交联型碳硼烷/POSS 复合物在 1 200℃ 空气氛围下不失重,到 1 400℃ 有约 5% 的增重。线性碳硼烷/POSS 复合材料在 1 000℃ 空气氛围下失重约为 10%。该类材料有望应用于高速飞行器的涂层。

关键词 碳硼烷,POSS,耐高温

Synthesis and Properties of Carborane/POSS Composites

Zhang Qiuhong¹ Huang Xin¹ Xi Kai¹ Jia Xudong¹ Gu Zhaozhan²

(1 Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(2 School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Carborane is an outstanding raw material for high temperature resistant. POSS is an anti-atomic oxygen compound. In this paper, the above-mentioned two materials are chemically combined by hydrosilylation. Two kinds of polymers are synthesized and the thermal properties are evaluated by TGA in air. TGA results show that the materials exhibit excellent high-temperature resistant properties. These materials could be used as coatings of hypersonic vehicles.

Key words Carborane, POSS, High-temperature resistant

0 引言

新材料是发展高科技的先导,世界各工业发达国家无不把新材料及技术放在突出地位,列入国家关键技术之中,而高性能复合材料的开发是其重点之一^[1]。而耐高温材料的开发是航天领域的难题。碳硼烷基聚合物是一类新型的耐高温材料。

碳硼烷是一种具有笼型结构的化合物,它是由 2 个碳原子和 10 个硼原子形成的 20 面体笼状结构,有三种异构体,为高对称性的 20 面体结构,这种 20 面体结构赋予这种分子及其衍生物许多独特的性质。图 1 为碳硼烷结构图。碳硼烷中的 C—H 键和 C—B 键具有反应活性,通过对 C—H 键和 C—B 键进行修饰,可获得各种含碳硼烷基的反应性单体,进一步与其他材料复合可制备导电聚合物,抗癌试剂,高性能纤维的前驱体等。

碳硼烷基有机硅复合材料表现出优异的耐热以及耐热氧化性能,在耐高温塑料、弹性体以及陶瓷材料中具有潜在的应用价值。此外,还具有质轻、易施工等特点^[2]。碳硼烷耐高温材料在航空航天方面的应用领域主要包括:(1)耐高温热解树脂基体;(2)陶瓷先驱体;(3)碳/碳复合材料的表面涂层。

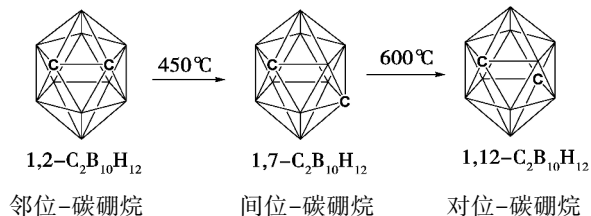


图 1 碳硼烷结构图与转换关系

Fig. 1 Structures of carboranes and transition temperatures

笼型倍半硅氧烷(POSS)是一类新型的有机无机杂化化合物,具有优异的抗原子氧性能。POSS 的分

收稿日期:2012-11-05

作者简介:张秋红,1985 年出生,博士,助理研究员,主要从事功能化碳硼烷、POSS 及其耐高温复合材料的研究工作。E-mail:chemzqh@nju.edu.cn

通讯作者:贾叙东,1966 年出生,博士,教授。E-mail:jiaxd@nju.edu.cn

子尺寸为 1~3 nm,按照活性官能团数目可以分为:多官能团 POSS 和单官能团 POSS。而一般在聚合物中,具有多个官能团的 POSS 更受青睐。如图 2 所示,具有八个反应基团 POSS 的分子通式为 $(RSiO_{1.5})_8$,式中的 R 为有机取代基,可以为 H、烷基、芳基等惰性基团,也可以为乙烯基、氨基等活性基团,同时惰性基团可以提高 POSS 与聚合物的相容性;活性基团可以与聚合物或者聚合物单体反应。最近,日本科学家首次报道合成了具有双官能团的 POSS,这一 POSS 的合成使得 POSS 可以精确地引入到聚合物主链中,形成具有主链含有笼型结构的聚合物^[3]。多官能团 POSS 作为交联剂引入聚合物后,往往会导致聚合物的加工性能被破坏。双官能团 POSS 的引入使得聚合物在提升性能的同时,而不破坏其加工性能。

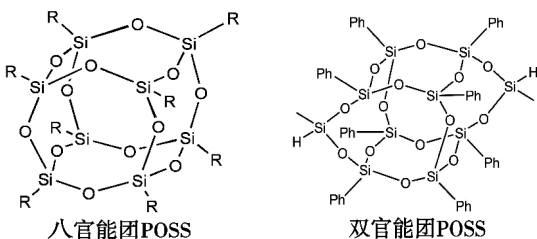


图 2 笼型倍半硅氧烷(POSS)的分子结构

Fig. 2 Structures of POSS

碳硼烷具有极好的耐高温性能,POSS 又具有很好的耐原子氧性能,因此将两种笼型结构的分子有机结合起来,得到一种笼型结构为主体的聚合物。有望在耐高温聚合物上有重要的突破应用。

1 碳硼烷单体的修饰

图 3 为碳硼烷单体的修饰路线图。先将碳硼烷锂化,得到碳硼烷的锂盐。再将其与带有乙烯基的氯硅烷在一定条件下混合,经过消盐得到乙烯基修饰的碳硼烷单体。

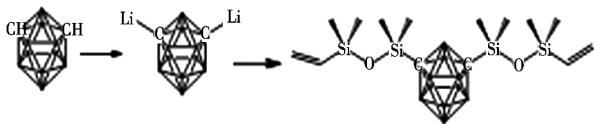


图 3 碳硼烷单体的修饰

Fig. 3 Modification of m-carborane

2 硅氢加成制备碳硼烷/POSS 复合物

2.1 碳硼烷/八硅氢 POSS 交联聚合物

图 4 为碳硼烷/八硅氢 POSS 的交联聚合物。采用修饰过后的乙烯基碳硼烷以及八硅氢 POSS 为前驱体,在 $pt(dvs)$ 的催化下,通过硅氢加成,得到交联聚合物。这是基于碳硼烷和有机硅复合的一种新型的具有高交联密度的材料。如图 5(a)所示。合成的

材料室温下为硬质黄色透明的材料。对合成的材料在空气下进行热重测试,结果如图 5(b)所示。

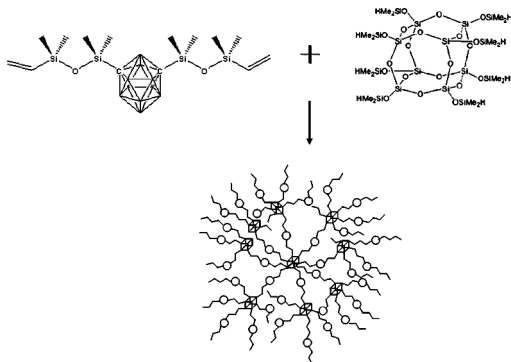


图 4 碳硼烷/八硅氢 POSS 的交联聚合物

Fig. 4 Carborane/octa-silane POSS crosslinked polymers

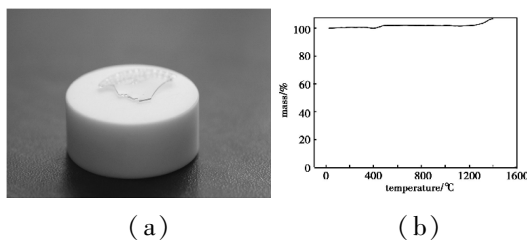


图 5 碳硼烷/八硅氢 POSS 的照片以及空气氛围下热失重曲线

Fig. 5 Photo of carborane/octa-silane POSS and its TGA curve

从热重图中,可以看出体型交联结构的材料在空气下的耐热性能极其优异,升温至 1 200℃材料不失重,甚至在 1 400℃以上还有约 5%的增重。这是由于材料在空气下形成了硼氧化物的保护层,增加了部分吸收氧气的质量。

2.2 碳硼烷/双硅氢 POSS 线性聚合物

同样,利用硅氢加成的方法,将双官能团 POSS 和乙烯基碳硼烷进行聚合,得到了主链含有两种笼型结构的线性聚合物(图 6)。

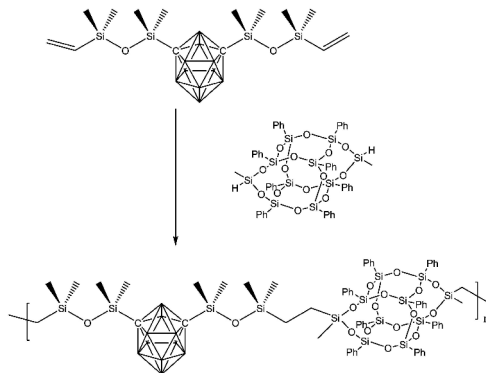


图 6 碳硼烷/双硅氢 POSS 线性聚合物

这种线性聚合物在空气氛围 1 000℃下失重约 10%(图 7)。对比体型交联的碳硼烷/八硅氢 POSS,

其耐温性略差的原因为线性结构分子链在高温下更容易断裂。

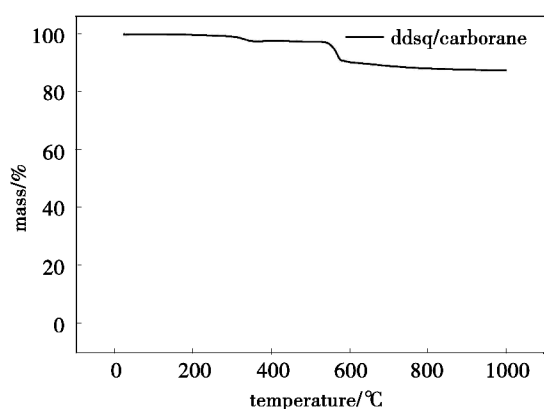


图7 碳硼烷/双硅氢 POSS 线性聚合物空气氛围下的热失重图

Fig. 7 TGA curve of linear carborane/double-decker POSS

该聚合物可溶于有机溶剂,由于两种单体的位阻效应,致使最终聚合物的分子量较低约为 10 000。但该类聚合物可作为前驱体,进一步交联固化得到可应

(上接第 54 页)

[25] Han Y F, Xiao C B. Effect of yttrium on microstructure and properties of Ni₃Al base alloy IC6 [J]. Intermetallics, 2000(8): 687-691

[26] Lee D B, Santella M L. High temperature oxidation of Ni₃Al alloy containing Cr, Zr, Mo, and B [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 374: 217-223

[27] Lu Y X, Chen W X, Eadie R. Evaluation of high temperature corrosion resistance of a Ni₃Al (Mo) alloy [J]. Intermetallics, 2004, 12: 1299-1304

[28] Lee W H. Oxidation and sulfidation of Ni₃Al Materials [J]. Chemistry and Physics, 2002, 76: 26-37

[29] Lee W H, Lin R Y. Hot corrosion mechanism of intermetallic compound Ni₃Al [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 86-96

[30] 朱定一, 关翔锋, 陈丽娟, 等. 新型 Ni₃Al/石墨高温固体自润滑材料的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 528-532

[31] Zhu S Y, Bi Q L, Yang J, et al. Ni₃Al matrix high temperature self-lubricating composites [J]. Tribology International, 2011, 44(4): 445-453

[32] Zhu S Y, Bi Q L, Wu H R, et al. NiAl matrix high temperature self-lubricating composite [J]. Tribology Letters, 2011, 41(3): 535-540

[33] Zhu S Y, Bi Q L, Yang J, et al. Tribological property of Ni₃Al matrix composites with addition of BaMoO₄ [J]. Tribology Letters, 2011, 43(1): 55-63

用的材料。

3 结论

通过硅氢加成的方法,将八硅氢 POSS 和双硅氢 POSS 与乙烯基修饰的碳硼烷进行反应,最终得到交联型的聚合物以及笼型结构为主链的线型聚合物。这两类聚合物结合了 POSS 和碳硼烷两者的优点,使其具有优异的耐高温、耐氧化性能。该类材料有望应用于耐高温涂层材料。

参考文献

[1] 陆再平. 耐高温聚合物复合材料的摩擦与磨损[J]. 航空精密制造技术, 1997, 33(5): 32-35

[2] Abd-El-Aziz A S, Carraher C E, Charles S U, et al. Boron-containing polymers [J]. Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, 2007(8): 1-206

[3] Wu S, Hayakawa T, Kakimoto M. -a; et al. Synthesis and characterization of organosoluble aromatic polyimides POSS in main chain derived from double-decker-shaped silsesquioxane [J]. Macromolecules, 2008, 41(10): 3481-3487

(编辑 吴坚)

[34] Zhu S Y, Bi Q L, Yang J, et al. Influence of Cr content on tribological properties of Ni₃Al matrix high temperature self-lubricating composites [J]. Tribology International, 2011, 44(10): 1182-1187

[35] Zhu S Y, Bi Q L, Yang J, et al. Effect of fluoride content on friction and wear performance of Ni₃Al matrix high temperature self-lubricating composites [J]. Tribology Letters, 2011, 43(3): 341-349

[36] Zhu S Y, Bi Q L, Yang J, et al. Effect of particle size on tribological behavior of Ni₃Al matrix high temperature self-lubricating composites [J]. Tribology International, 2011, 44(12): 1800-1809

[37] Zhu S Y, Bi Q L, Yang J, et al. Ni₃Al matrix composite with lubricious tungstate at high temperatures [J]. Tribology Letters, 2012, 45: 251-255

[38] Zhu S Y, Bi Q L, Niu M Y, et al. Tribological behavior of NiAl matrix composites with addition of oxides at high temperatures [J]. Wear, 2012, 274-275: 423-434

[39] Zhu S Y, Bi Q L, Kong L Q, et al. Barium chromate as a solid lubricant for nickel aluminum [J]. Tribology Transactions, 2012, 55: 218-223

[40] Niu M Y, Bi Q L, Yang J, et al. Tribological performance of a Ni₃Al matrix self-lubricating composite coating tested from 25 to 1000°C [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206: 3938-3943

(编辑 李洪泉)