http://pmse.scu.edu.cn

苯基乙烯基低聚硅倍半氧烷的合成及乙烯基酯树脂复合物的性能

周海莲[1]，张泽祺[1]，张文超[1]，杨荣杰[1]，赵翰鹏[2]，赵 硕[2]

（1. 北京理工大学材料学院 国家阻燃材料工程技术研究中心，北京 100081；
2. 中国铁道科学研究院集团有限公司标准计量研究所，北京 100081）

摘要：以苯基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷为原料，制备了苯基乙烯基低聚硅倍半氧烷（MPOSS），采用^{1}H-NMR，^{13}C-NMR，^{29}Si-NMR和MALDI-TOF-MS证明MPOSS段主体为完整的T10和T12笼型结构。将MPOSS用于乙烯基酯树脂（VER）制备了VER/MPOSS复合物，热重分析、差示扫描量热分析和力学性能测试表明，VER/MPOSS复合物的热稳定性和玻璃化转变温度随MPOSS比例增加而升高；相对于纯VER，添加20%的MPOSS后复合物的弯曲强度、弯曲模量和断裂力分别提高了203%，365%和200%，力学性能显著提升。极限氧指数、锥形量热、热重-红外等阻燃性能与机理研究表明，MPOSS促进了致密炭层的形成，阻止了有机挥发性产物的释放，降低了VER的热释放、烟释放和有毒气体释放量，增强了VER/MPOSS复合物的阻燃性能。综合认为，MPOSS同时提高了乙烯基酯树脂的力学性能、阻燃性能和综合性能。

关键词：苯基乙烯基低聚硅倍半氧烷；乙烯基酯树脂；阻燃性能；力学性能

中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）02-0052-13

乙烯基酯树脂（VER）是一类通过环氧树脂与不饱和羧酸反应制备的不饱和热固性树脂，呈现出优异的热稳定性、耐腐蚀性和耐候性等，在车辆运输、船体材料和电子封装等领域具有广泛应用[1]。VER既具有优异的耐化学性和热稳定性，又可以自身进行聚合反应，还可以与其他化合物进行交联固化[2,3]。然而，VER极易被点燃，极限氧指数值仅为17.3%，在燃烧过程中会释放出大量的热量、烟雾和有毒气体，极大地限制了其应用范围。常用的改性方法是在VER中添加阻燃剂以增强复合材料的阻燃性能，但填料的加入会对复合材料的力学性能造成一定的影响。因此，研究新材料来同时提高乙烯基酯树脂的阻燃性能、力学性能和综合性能，受到国内外学者的广泛关注。

多面体低聚硅倍半氧烷（POSS）是分子水平上的有机-无机杂化材料，由无机硅-氧骨架组成的笼状内核和性能各异的有机取代基外壳组成[4,5]。POSS上可连接不同的有机取代基团，赋予POSS与生物材料、聚合物材料与有机材料体系之间强相互作用和良好的兼容性，易于通过共聚、接枝和共混等方式与聚合物材料结合，提升聚合物材料的热性能、耐腐蚀性、介电性能、力学性能和阻燃性能等[6~10]，在聚合物材料领域具有良好的发展前景。可以利用POSS对VER进行阻燃改性。Zhang等采用梯型聚硅倍半氧烷（PPSQ）、笼型八苯基硅倍半氧烷（OPS）和缺角七苯基聚硅倍半氧烷（PhT7POSS）3种不同POSS对VER进行了阻燃改性，3种POSS改性VER复合材料的阻燃性能和力学性能均得到明显改善，复合物在

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0030
收稿日期：2023-04-21
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22075020）
通讯联系人：杨荣杰，主要从事阻燃材料和高性能固体推进剂等方面研究，E-mail: yrj@bit.edu.cn

热裂解过程中生成更多的残炭，释放的有机易燃气体量减少[11]。Zhang等合成了一种新型梯形乙烯基硅倍半氧烷（VPOSS），VPOSS在VER中呈现良好的纳米分散，可以显著提高材料的热稳定性和抑烟效果，当添加量为20%时，复合材料的热释放降低52.2%，烟释放降低20.7%，烟密度降低15.7%，在高温时可以形成连续、致密的SiO_2保护层，有效阻止了燃烧过程中氧气的进入，生成大量的未氧化的高质量炭层，具有良好的阻燃应用前景[12]。

基于此，本文将苯基三甲氧基硅烷（PTMS）与甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（MPS）共水解缩合，制备了一种同时含有苯基和乙烯基的液态MPOSS。液体POSS在与VER树脂混合过程中更易于分散，有利于提高MPOSS在VER中的分散性，避免颗粒团聚，且MPOSS中的乙烯基团可参加VER的固化反应，以同时提高VER复合材料的力学性能和阻燃性能。为验证此设想，将MPOSS以不同的比例对VER树脂进行改性，对所得VER/MPOSS复合物的热性能、力学性能、阻燃性能、抑烟性能和阻燃机理进行了研究。

1　实验部分

1.1　原料及试剂

PTMS，MPS：纯度98%，购于曲阜晨光化工有限公司；乙烯基酯树脂：VER-907，购于肥城德源化工有限公司；辛酸钴（Cob）、过氧化甲乙酮（MEKP）：均为分析纯，购于荷兰帝斯曼有限公司；二氯甲烷、乙酸、氢氧化钾：均为分析纯，购于北京市通广精细化工有限公司。

1.2　MPOSS的制备

在2 L三口烧瓶中，加入1000 mL二氯甲烷、297.4 g（1.5 mol）PTMS和124.2 g（0.5 mol）MPS；在恒压滴液漏斗中加入将3.4 g KOH溶于100 mL去离子水配成的KOH碱液；搅拌升温至40 ℃，当反应体系出现回流时，向体系中缓慢滴加KOH碱液；维持反应温度为40 ℃，搅拌、回流反应72 h；停止反应后，滴加适量醋酸使体系达到中性，将反应体系在分液漏斗中用水洗涤2~3次，取下层液体在35 ℃旋蒸除去溶剂二氯甲烷，得到无色透明的黏稠液体，产物标记为MPOSS，产率为86.5%，合成如Scheme 1所示。

1.3　VER/MPOSS复合物的制备

Tab. 1　Formulations of VER/MPOSS composites

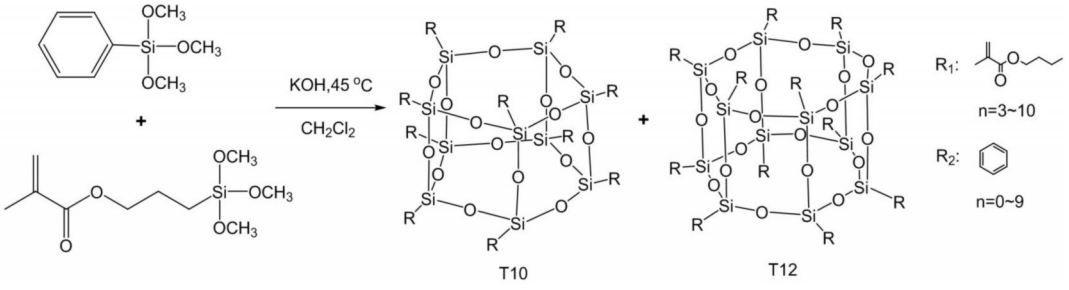
Samples	*w*(VER+Cob+MEKP)/%	*w*(MPOSS)/%
VER-0	100.0	0
VER-5	95.0	5.0
VER-10	90.0	10.0
VER-20	80.0	20.0

将乙烯基酯树脂在60 ℃预热，之后加入相应比例的MPOSS，以250 r/min的搅拌速度机械搅拌得到透明均一的体系。在混合溶液冷却至室温时，按照树脂、促进剂和引发剂100∶0.5∶1的质量比依次加入促进剂Cob和引发剂MEKP。搅拌10 min，对混合液进行真空除气泡，将所得混合液倒入对应的模具中，室温固化24 h后得到VER/MPOSS复合材料，其组成见Tab.1。

1.4　测试与表征

1.4.1　红外光谱分析（FT-IR）：采用美国Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行测试。测试模式为衰减全反射（ATR）模式，测试范围400~4000 cm^{-1}，在室温扫描32次，光谱分辨率为4 cm^{-1}。

1.4.2　液体核磁共振分析（NMR）：^{1}H-NMR，^{13}C-



Scheme 1　Synthesis route of MPOSS

NMR和^{29}Si-NMR均采用德国Bruker AVANCE III 600 WB型液体核磁共振仪。^{1}H-NMR内标物为四甲基硅烷(TMS),^{13}C-NMR和^{29}Si-NMR无相应的内标物。

1.4.3 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱分析(MALDI-TOF-MS):采用德国Bruker Autoflex III型,配备有脉冲氮激光器,激光器发射的激光波长为λ=337 nm,激光脉冲宽度为3 ns,测试时平均功率为5 mW。测试采用的是正离子模式,进行线性检测。测试过程中,加入α-氰基-4-羟基肉桂酸基质以及氯化钠和氯化钾混合盐,以促进分子离子的形成。

1.4.4 热失重分析(TGA):采用德国NETZSCH公司209 F1型热失重分析仪。N_2气氛,测试的升温范围为40~850 ℃,升温速率为5 ℃/min。

1.4.5 差示扫描量热分析(DSC):采用德国NETZSCH 204 F1型差示扫描量热分析仪。在N_2气氛下对样品进行二次升温,保护气流量为60 mL/min,吹扫气流量20 mL/min,样品的测试温度程序为:(1) 从60 ℃以5 ℃/min升温至220 ℃,恒温10 min;(2) 从220 ℃以20 ℃/min降温至60 ℃,恒温10 min;(3) 再从60 ℃以5 ℃/min升温至220 ℃,恒温10 min。玻璃化转变温度是二次升温后所得结果。

1.4.6 弯曲性能测试:采用美斯特系统有限公司的CMT-4104型通用试验机,根据GB/T 2567-2008《拉伸试验和弯曲试验方法》,采用三点弯曲法,测试速度为5 mm/min,每次平行测试5根样条,取5次结果的平均值。

1.4.7 冲击强度测试:采用嘉信恒生环保科技有限公司的HIT50P数字冲击试验机,采用2J摆锤,根据ISO 179-1测试标准,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

1.4.8 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析:采用美国FEI Quanta 250型场发射扫描电镜(FE-SEM),提前对样品喷金处理。在液氮中对样条进行低温压裂法脆断制样,利用能谱分析表征样品所含元素的种类、含量及分布情况。

1.4.9 极限氧指数测试(LOI):采用英国FTA II型极限氧指数分析测试仪,按照标准GB/T2406-93,试样尺寸为120 mm×6 mm×3 mm。

1.4.10 垂直燃烧测试(UL-94):采用江宁CZF-5A型垂直燃烧测试仪,按照标准ASTM D3801-2010,试样尺寸为125 mm×13 mm×3.2 mm。根据复合物滴落和燃烧时间等燃烧行为,将样品的燃烧等级划分为V-0,V-1,V-2及NR(无级别)4类。

1.4.11 锥形量热测试(CONE):采用英国Fire Testing Technology Limited(FTT)公司的0007型锥形量热仪,按照标准ISO 5660。试样尺寸为100 mm×100 mm×3 mm,热辐射通量为50 kW/m^2,每组样品测试2次,2次测量结果的误差低于10%时,取平均值作为最终结果。

1.4.12 X射线光电子能谱分析(XPS):采用日本Ulvac-PHI Quantera II型X射线光电子能谱仪。试验过程使用离子枪与电子枪对样品中和,利用Cls(284.8 eV)扣除荷电效应,测试室的真空度≥10^{-6} Pa,结合能的误差范围在±0.1 eV。

1.4.13 热重红外联用分析仪(TG-FTIR):采用美国Netzsch 209 F1热重分析仪和Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪相结合,温度范围为40~850 ℃,升温速率为10 ℃/min,在N_2气氛下进行分析。

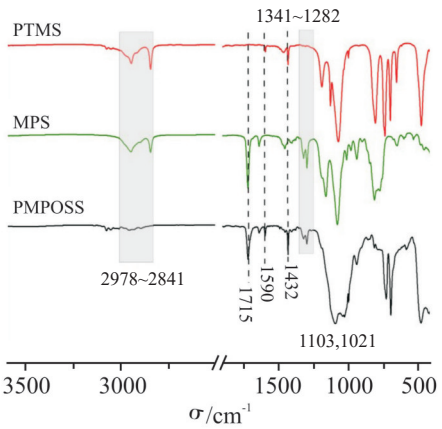


Fig. 1 FT-IR spectra of PTMS, MPS and MPOSS

2 结果与讨论

2.1 MPOSS的结构分析

Fig.1为PTMS,MPS和MPOSS的FT-IR谱图。MPOSS在1590 cm^{-1}和1432 cm^{-1}处出现苯环的C—C骨架的振动吸收峰,在1715 cm^{-1}处出现C=O的振动吸收峰,在1282~1341 cm^{-1}附近出现C—O的信号峰,在1625 cm^{-1}处出现C=C的吸收峰,说明MPOSS中保留了苯基和甲基丙烯酰氧基结构。此外,PTMS和MPS在2841~2978 cm^{-1}附近的甲氧基特征吸收峰在

MPOSS 谱图中几乎消失，MPOSS 在 1103 cm^{-1} 和 1021 cm^{-1} 处出现明显的双吸收峰，该峰为 Si—O—Si 骨架在不同化学环境中引起的伸缩振动吸收峰，表明2种三甲氧基硅烷水解缩合反应较完全，得到同时含苯基和乙烯基的POSS产物。

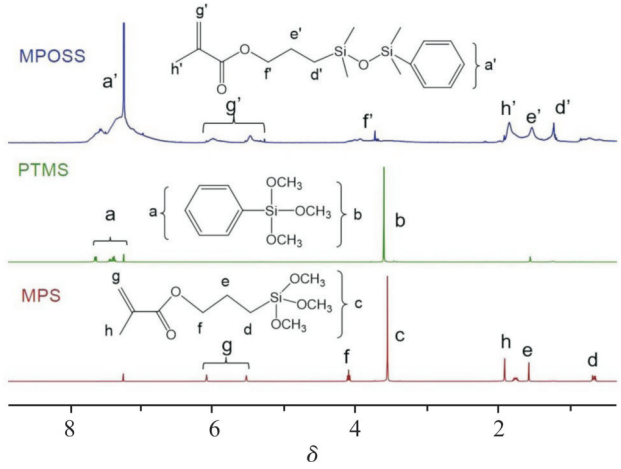


Fig. 2 ^{1}H-NMR spectra of MPOSS

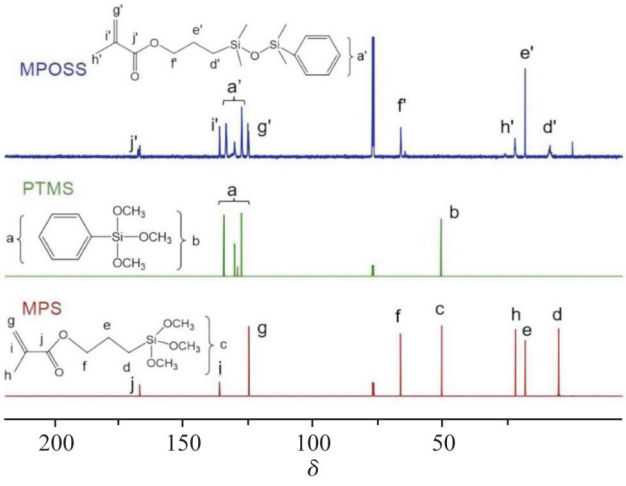


Fig. 3 ^{13}C-NMR spectra of MPOSS

Fig.2~Fig.4 分别为 PTMS，MPS 和 MPOSS 的 ^{1}H-NMR，^{13}C-NMR 和 ^{29}Si-NMR 谱图，溶剂为 $CDCl_3$。Fig.2 的 ^{1}H-NMR 谱中，在 MPOSS 中属于原料 PTMS 和 MPS 的峰 b 与峰 c（δ3.6）附近的甲氧基质子峰基本消失，表明水解反应完全。其它结构的质子峰在产物图中均得以保留，峰 g’（δ5.2~6.2）为乙烯基上的 H 质子峰；峰 a’（δ7.1~7.8）为苯环上的 H 质子峰，表明产物结构中同时存在苯基和甲基丙烯酰氧基。^{1}H-NMR 的峰面积积分之比能够定量地确定不同种类的氢数量之比，对苯环特征峰 a’和乙烯基特征峰 g’的面积进行积分得到比值为 7.50:1.00，根据苯基和乙烯基上的氢原子数，计算出产物结构中苯基与乙烯基的摩尔比为 3:1，与反应原料的摩尔比 PTMS:MPS 基本一致。

在 Fig.3 的 ^{13}C-NMR 谱中，产物中未出现属于原料 PTMS 和 MPS 在峰 b 和峰 c（δ50.2 ）的甲氧基碳信号峰。反应原料中苯基和乙烯基的碳信号峰在产物结构中均得以保留，峰 g’（δ126.1）是乙烯基的 C 信号峰；峰 j’（δ167.5）为碳基 C=O 的 C 特征峰；峰 a’（δ127.8，130.5 和 133.9）代表苯环的 C 特征峰。

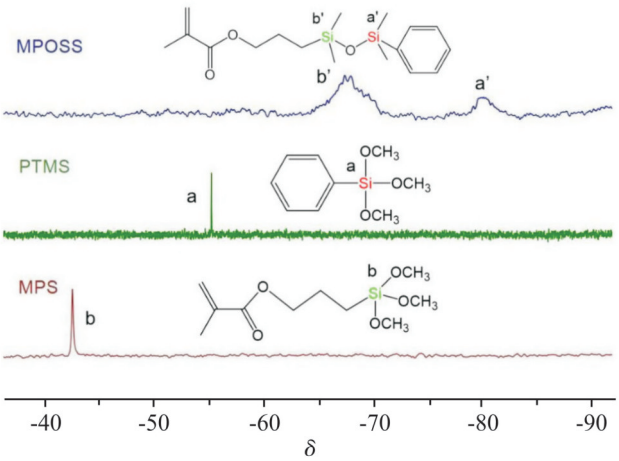


Fig. 4 ^{29}Si-NMR spectra of MPOSS

在 Fig.4 的 ^{29}Si-NMR 谱图中，PTMS-Si(δ(-55))和 MPS-Si(δ-43))化学位移均由低场向高场发生移动，出现2个新峰，这是因为产物中硅原子所处的化学环境发生变化，硅氧烷的 Si—O—R 结构转变成笼型硅倍半氧烷的 Si—O—Si 结构[13,14]。未检测到 δ(－57)~δ(－61)范围的硅醇基的硅信号峰，说明水解缩合反应较完全，成功得到笼型结构的产物。

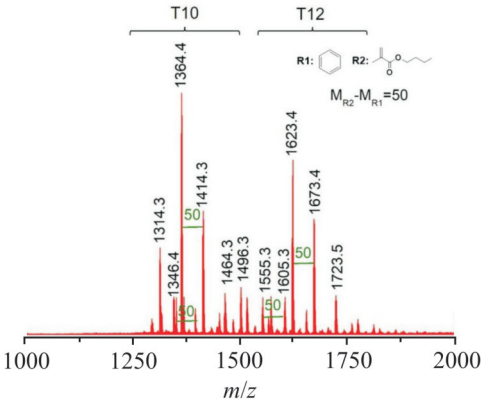
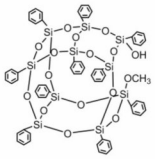
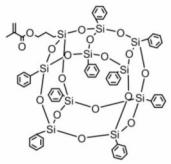
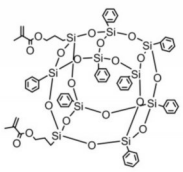
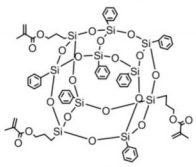
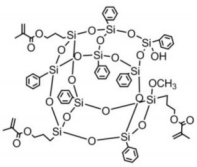
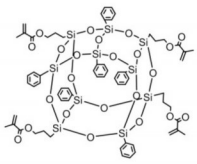
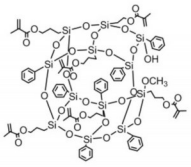
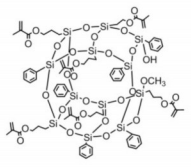
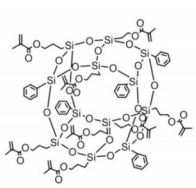
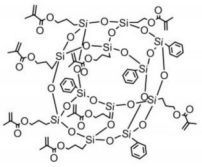
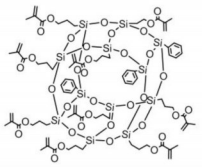


Fig. 5 MALDI-TOF MS spectra of MPOSS

Fig.5 为 MPOSS 的 MALDI-TOF MS 谱图，测试时会产生 $[M+H]^+$，$[M+Na]^+$ 和 $[M+K]^+$ 分子离子。产

Tab. 2 Molecular structure of MPOSS

m/*z*	Si atoms	Groups	Cage structure	Molecular structure
1314.3（1291.3+Na^+）	10	$10R_1+0R_2$	complete cage	
1346.4（1323.3+Na^+）	10	$10R_1+0R_2$+ -OH+-OCH_3	incomplete cage	
1364.4（1341.3+Na^+）	10	$9R_1+1R_2$	complete cage	
1414.3（1391.3+Na^+）	10	$8R_1+2R_2$	complete cage	
1464.3（1441.3+Na^+）	10	$7R_1+3R_2$	complete cage	
1496.3（1473.3+Na^+）	10	$7R_1+3R_2$+ -OH+-OCH_3	incomplete cage	
1514.5（1491.3+Na^+）	10	$6R_1+4R_2$	complete cage	
1555.3（1532.3+Na^+）	12	$7R_1+5R_2$+ -OH+-OCH_3	incomplete cage	
1605.3（1582.3+Na^+）	12	$6R_1+6R_2$+ -OH+-OCH_3	incomplete cage	
1623.4（1600.3+Na^+）	12	$5R_1+7R_2$	complete cage	

1673.4（1650.3+Na^+）	12	$4R_1+8R_2$	complete cage	
1723.5（1700.3+Na^+）	12	$3R_1+9R_2$	complete cage	

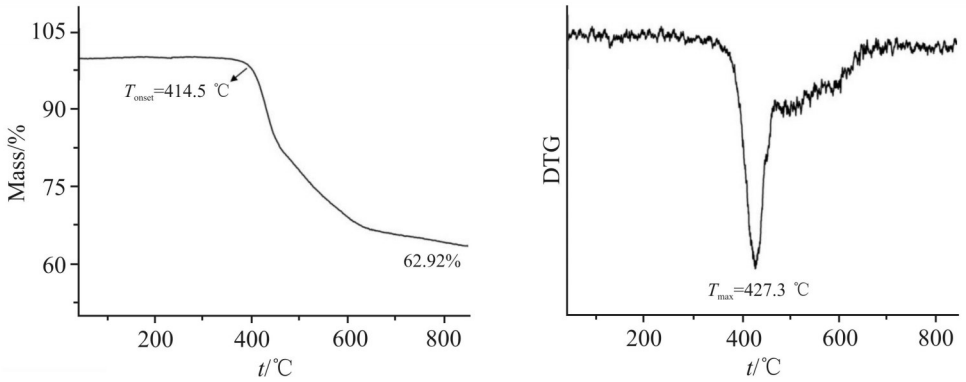


Fig. 6 TGA curves of MPOSS

物的峰均为对应相对分子质量的钠离子加合物。相邻的峰之间差值为50，对应苯基（R_1）与甲基丙烯酰氧基（R_2）二者之间的质量差，说明相邻分子结构中R_1和R_2存在递变的趋势。MPOSS产物的主要相对分子质量为1314.3（1291.3+Na^+），1364.4（1341.3+Na^+），1414.3（1391.3+Na^+），1623.4（1600.3+Na^+）和1673.4（1650.3+Na^+），详细的数据分析列于Tab.2。MPOSS分子结构包含完整笼型结构及非完整笼型结构，非完整笼型结构对应相对分子质量的峰强度明显低于完整笼型结构对应相对分子质量的峰值强度，表明其主体组成为完整笼型结构，主要为T10和T12结构。非完整笼型结构主要包含1个Si—OH基和1个未水解的Si—OCH_3基，非完整笼型结构产物含量很少，在3种核磁谱中均未检测到Si—OH和Si—OCH_3的存在。

2.2　MPOSS的热性能

Fig.6为MPOSS在N_2气氛下的TG和DTG曲线。MPOSS在N_2气氛下的初始分解温度（失重5%）为414.5 ℃，最大热失重速率时的温度为427.3 ℃，在850 ℃时残炭量为62.92%，表现出良好的热稳定性和成炭能力。

2.3　VER/MPOSS复合物的微观形貌

Fig.7为VER/MPOSS复合物的SEM图和Si元素的分布情况。VER/MPOSS复合物与VER-0具有相似的形貌，截面连续且光滑，未出现明显的相分离及颗粒团聚现象，表明MPOSS与VER基体具有良好的相容性，这是因为MPOSS中的乙烯基团和乙烯基酯树脂具有相似的结构。此外，硅元素在VER中也呈现均匀分布，在高添加量下也未出现团聚现象，这是因为MPOSS为液体，在与乙烯基酯树脂混合过程中易于分散，其次MPOSS中的甲基丙烯酰氧基团会参与固化反应，化学连接到乙烯基酯树脂的网络中，在一定程度上提高了MPOSS在VER中的分散性，使其达到分子水平的分散，避免颗粒团聚。

2.4　VER/MPOSS复合物的力学性能

Fig.8为VER/MPOSS复合物弯曲力学试验和冲击试验结果图。Fig.8(a~c)可看出，MPOSS的添加极大地增强复合材料的弯曲强度、弯曲模量和断裂力，并随着MPOSS添加量的增加而不断升高。当MPOSS添加量为20%时，VER/MPOSS复合物的力学性能达到最高，弯曲强度、弯曲模量和断裂力比VER-0分别提高了203%，365%和200%。从Fig.8(d)

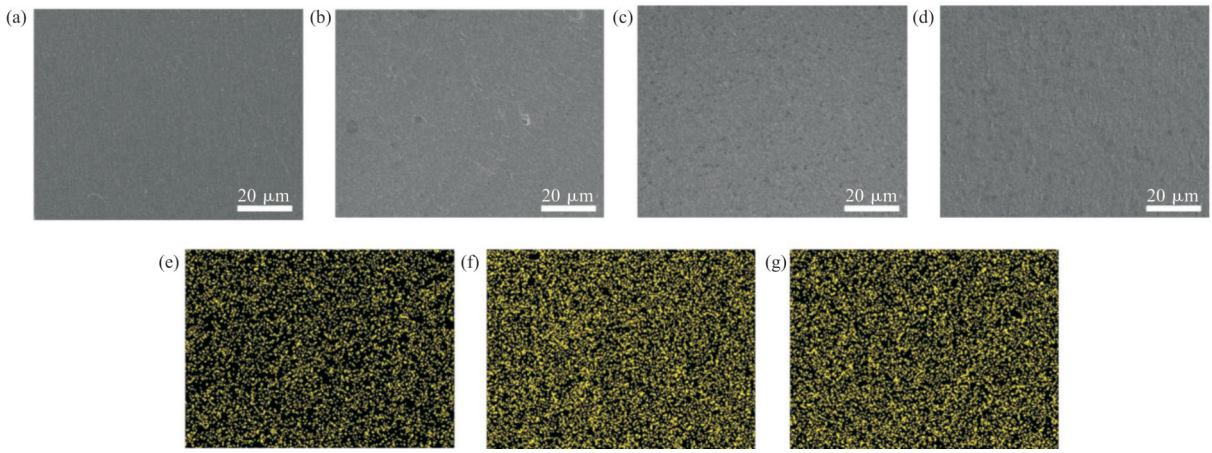


Fig. 7 (a~d)SEM images in 20 μm of VER/MPOSS composites and (e~g)mapping of silicon distribution
(a): VER-0; (b): VER-5; (c): VER-10; (d): VER-20; (e): VER-5-Si; (f): VER-10-Si; (g): VER-20-Si

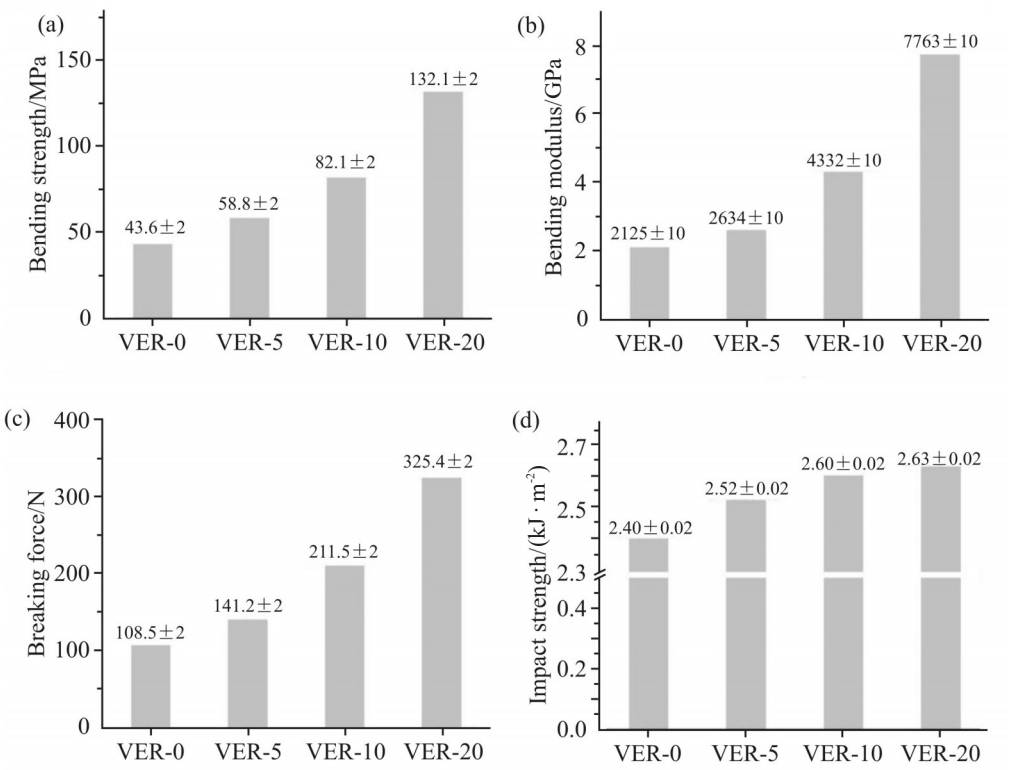


Fig. 8 Mechanical properties of VER/MPOSS composites
(a): bending strength; (b): bending modulus; (c): breaking force; (d): impact strength

可以发现，VER/MPOSS在冲击强度上也有一定程度的提升，可以改善VER热固性材料的韧性。这是因为在混合体系中MPOSS的甲基丙烯酰氧基团通过自由基反应参与固化交联反应，形成交联网络，大幅增强体系交联密度，并且MPOSS上的少量羟基可以通过氢键与树脂基体相互作用。

2.5 VER/MPOSS复合物的热性能

Fig.9分别为VER/MPOSS复合物的TG和DSC曲线图，相关数据列于Tab.3。从Fig.9看出，VER/MPOSS复合物与纯VER具有相似的热分解过程，只有1个热降解阶段。随着MPOSS添加量的增加，复合物的 T_{onset} 从345.0 ℃升高到363.1 ℃，残炭量从4.76%上升到20.4%，且随着MPOSS添加量的提高而升高，说明MPOSS可以明显改善复合材料的热稳

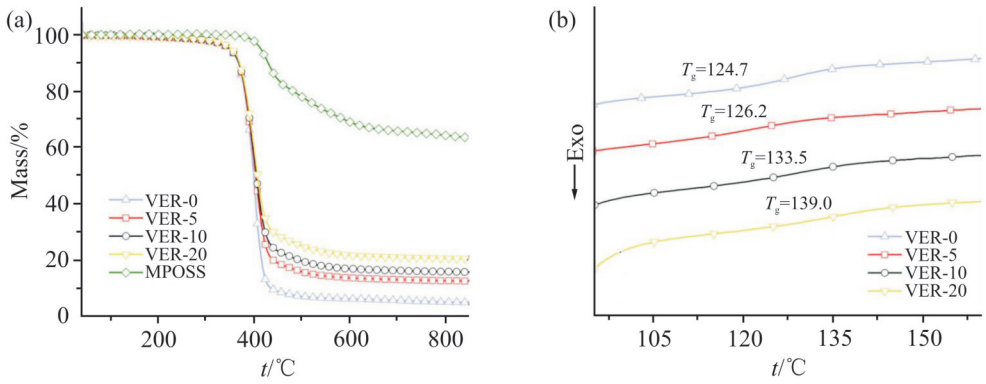


Fig. 9 (a)TG and (b)DSC curves of VER/MPOSS composites

Tab. 3 TG and DSC data of VER/MPOSS composites

Samples	T_{onset}/℃	T_{max}/℃	Residue(850 ℃)/%	T_g/℃
MPOSS	414.5	427.3	62.9	
VER-0	345.0	395.2	4.76	124.7
VER-5	350.2	398.2	12.5	126.3
VER-10	357.4	398.5	15.6	133.5
VER-20	363.1	399.1	20.4	139.0

Tab. 4 Cone calorimetry data of VER/MPOSS composites

Samples	VER-0	VER-5	VER-10	VER-20
TTI/s	20±2	25±2	30±2	30±2
p-HRR/(kW·m^{-2})	1002±35	699±37	640±40	583±36
THR/(MJ·m^{-2})	87.6±3.1	80.8±4.4	79.1±2.4	77.3±3.1
TSR/(m^2·m^{-2})	4378±101	4115±84	3831±93	3638±80

定性。此外，VER/MPOSS复合物的残炭量比MPOSS和VER两组分的理论残炭量之和高，表明二者对残炭的形成具有协同效应。MPOSS分子具有结构稳定的Si—O—Si笼型结构，破坏其笼型结构需要消耗很多能量，MPOSS在VER基体中具有优异的分散性和相容性，通过自由基聚合反应形成交联网络，进而提高了复合物的热稳定性。

添加MPOSS后，复合物的T_g随着MPOSS添加量的增加出现明显提高，由VER-0的124.7 ℃依次增加到126.2 ℃、133.5 ℃和139.0 ℃。MPOSS分子具有反应性的乙烯基，可以参与乙烯基酯树脂的固化过程，进一步增加体系的交联密度，使聚合物的链段运动变得困难，从而复合物的T_g升高。

2.6 VER/MPOSS复合物的阻燃性能

对VER/MPOSS复合物进行锥形量热测试来分析其阻燃性能，点燃时间（TTI）、热释放速率峰值（p-HRR）、总热释放（THR）和总烟释放（TSR）等数据列于Tab.4。对比发现，MPOSS的添加可以延缓复合物的点燃时间，其中VER-10复合物的TTI延迟效果最佳为30 s，与VER-0相比延迟了10 s。此外，MPOSS的引入也明显降低了复合物的p-HRR，THR和TSR值。

VER/MPOSS复合物的热释放速率（HRR）和总热释放量（THR）曲线如Fig.10。VER/MPOSS复合物的热释放峰值明显降低，且随着MPOSS添加量的提高不断下降。VER-0被点燃后释放大量热量，峰值达到1002 kW/m^2，VER-5，VER-10和VER-20的p-HRR分别下降至699 kW/m^2，640 kW/m^{2}和583 kW/

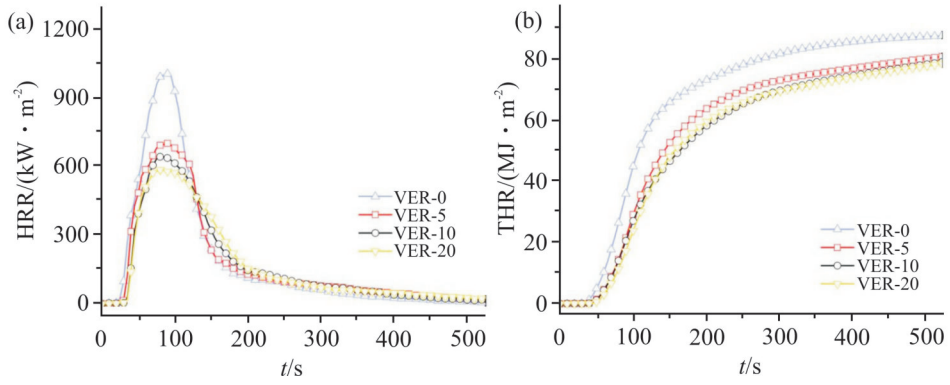


Fig. 10 (a)HRR and (b)THR curves of VER/MPOSS composites

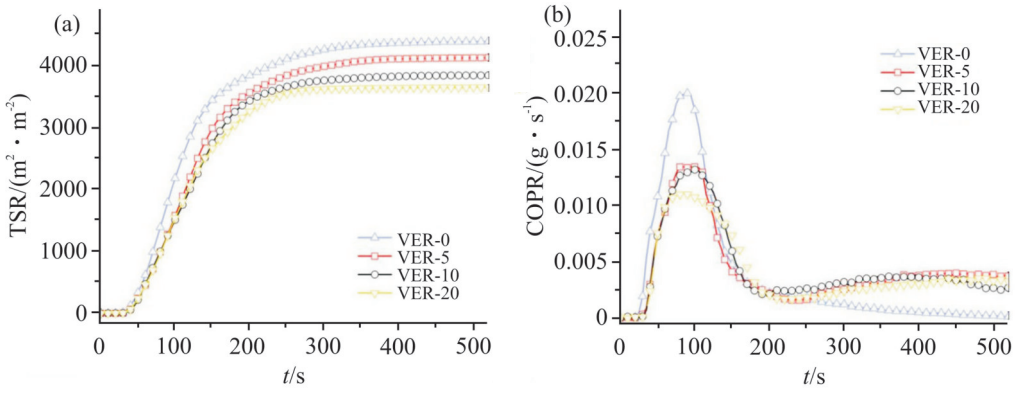


Fig. 11 (a)TSR and (b)COPR curves of VER/MPOSS composites

m^2，分别降低了30.2%，36.1%和41.8%。

VER/MPOSS复合物的THR曲线变化趋势基本一致，主要包括3个阶段。第1阶段为样品暂未被点燃，无热量释放；第2阶段为样品被点燃后，迅速释放大量热量，THR值不断提升，炭层在该阶段逐步形成；第3阶段为THR值增长变缓，直到火焰熄灭不再变化，归因于炭层结构在该阶段基本形成，可以起到一定的保护作用，有效抑制热量的释放。随着MPOSS含量的增加，VER-5，VER-10和VER-20的THR值分别从纯VER的87.6 MJ/m^{2}降低到80.8 MJ/m^2，79.1 MJ/m^{2}和77.3 MJ/m^2。由此可见，MPOSS显著降低了复合物的p-HRR和THR值，归因于在燃烧过程中促进了炭层的形成，能够隔绝外界氧气和阻止内部热量的释放，抑制内部材料降解。

Fig.11是复合物总烟释放量（TSR）随时间变化的曲线。纯乙烯基酯树脂的TSR值明显高于VER/MPOSS复合物，归因于纯VER在燃烧测试时几乎燃烧殆尽，基本没有残炭残留。VER-20的TSR值为3638 m^2/m^2，相对于VER-0（4378 m^2/m^2）降低了16.9%，说明MPOSS可以抑制复合物在燃烧过程中释放烟气。

从CO产生速率（COPR）图可知，VER-20的COPR峰值为0.011 g/s，远低于VER-0的0.020 g/s，归因于MPOSS的加入使得VER-20具有较好的耐火性能，热裂解的气相产物减少。VER/MPOSS复合物在高温作用下可以形成稳定、致密的炭层，保护炭层覆盖在复合材料的表面，达到良好的隔热、隔氧效果，阻止材料的进一步燃烧。

VER/MPOSS复合物的极限氧指数（LOI）和UL-94垂直燃烧测试结果列于Tab.5。对比可知，复合物的LOI值随着MPOSS添加量的增加逐渐增加，但增幅较小，由VER-0的19.7%依次提升到21.0%，21.3%和21.8%。VER/MPOSS复合物的UL-94垂直燃烧结果均表现为无级别，第1次点燃后无自熄现象。VER-0样条在全程测试中伴随着大量熔滴，熔滴掉落后会引燃底部的脱脂棉，而VER/MPOSS复合物

Tab. 5 LOI and UL-94 data of VER/MPOSS composites

Sample	LOI /%	UL-94	t_1/s	Droplet
VER-0	19.7	NR	no	yes
VER-5	21.0	NR	no	no
VER-10	21.3	NR	no	no
VER-20	21.8	NR	no	no

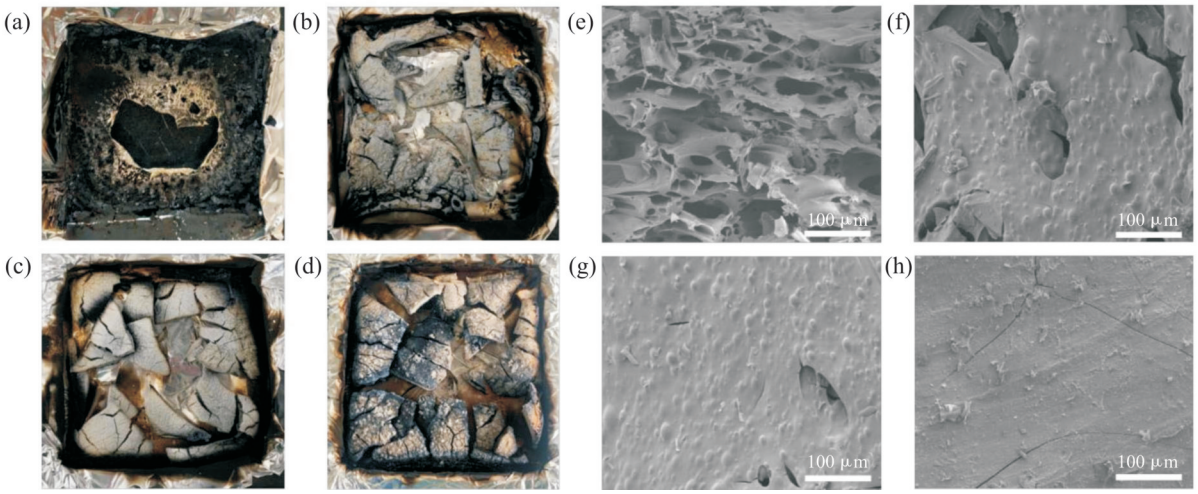


Fig. 12 (a~d)Digital photo and (e~h)SEM spectra in 100 μm of char residues of VER/MPOSS composites
(a): VER-0; (b): VER-5; (c): VER-10; (d): VER-20; (e): VER-0; (f): VER-5; (g): VER-10; (h): VER-20

在全程测试中并未出现熔滴,这是因为MPOSS的引入增加了乙烯基酯树脂体系的黏度,复合物在燃烧时可以形成炭层包裹住样条,从而有效抑制了熔滴现象,发挥一定的阻燃作用。

Fig.12为VER/MPOSS复合物在锥量燃烧测试后的残炭数码照片及SEM图。从残炭数码照片观察到,VER-0基本燃烧完全,没有炭层残留,底部的锡纸被烧穿。添加MPOSS后,复合物产生了有一定强度的残炭层,二氧化硅迁移到炭层表面,表现出一定的阻燃效果,但该炭层并不完整连续。

从SEM图观察残炭的表面形貌,VER-0的残炭存在大量的孔隙。添加MPOSS后,复合物的残炭形貌被类似薄膜状的结构包覆,但其中存在裂缝。随着MPOSS含量的增加,残炭中的裂缝不断减少,VER-20形成完整、连续且致密的炭层,可以有效抑制内部的可燃气体及热量释放,阻碍外部氧气的进入,进而延缓VER/MPOSS复合物的燃烧。

采用XPS对复合物的残炭元素进行表征,结果见Fig.13。从全谱图中发现,VER-0样品只出现O1s(532 eV)和C1s(284 eV)2个信号峰,而VER-5,VER-10和VER-20复合物在Si2s(154 eV)和Si2p(103 eV)处出现了2个新的硅信号峰,说明VER/MPOSS复合物燃烧后的残炭中包含硅元素。对C1s的XPS谱图进行分峰拟合,确定复合物残炭中C元素的具体化学态结构。在纯乙烯基酯树脂燃烧后的残炭中观察到了C—O((286.2±0.2) eV)和C—C/C—H((285.1±0.2) eV)结构,MPOSS的添加使VER-5,VER-10和VER-20复合物残炭中出现1个新的Si—C((288.1±0.3) eV)结构的信号峰,并且MPOSS添加量越高,Si—C结构出峰越明显,说明形成的炭层越稳定、致密,可以抑制基体的分解。对Si2p的XPS谱进行分峰拟合,发现VER/MPOSS复合物均在(103.8±0.2) eV处出现Si—C结构的信号峰,表明VER/MPOSS复合物燃烧后的残炭中生成了稳定的Si—C结构凝聚相产物。MPOSS的添加促进VER在燃烧过程中形成高质量稳定的保护层,提升了复合材料的阻燃性能。

采用TG-FTIR对VER/MPOSS复合物在热分解

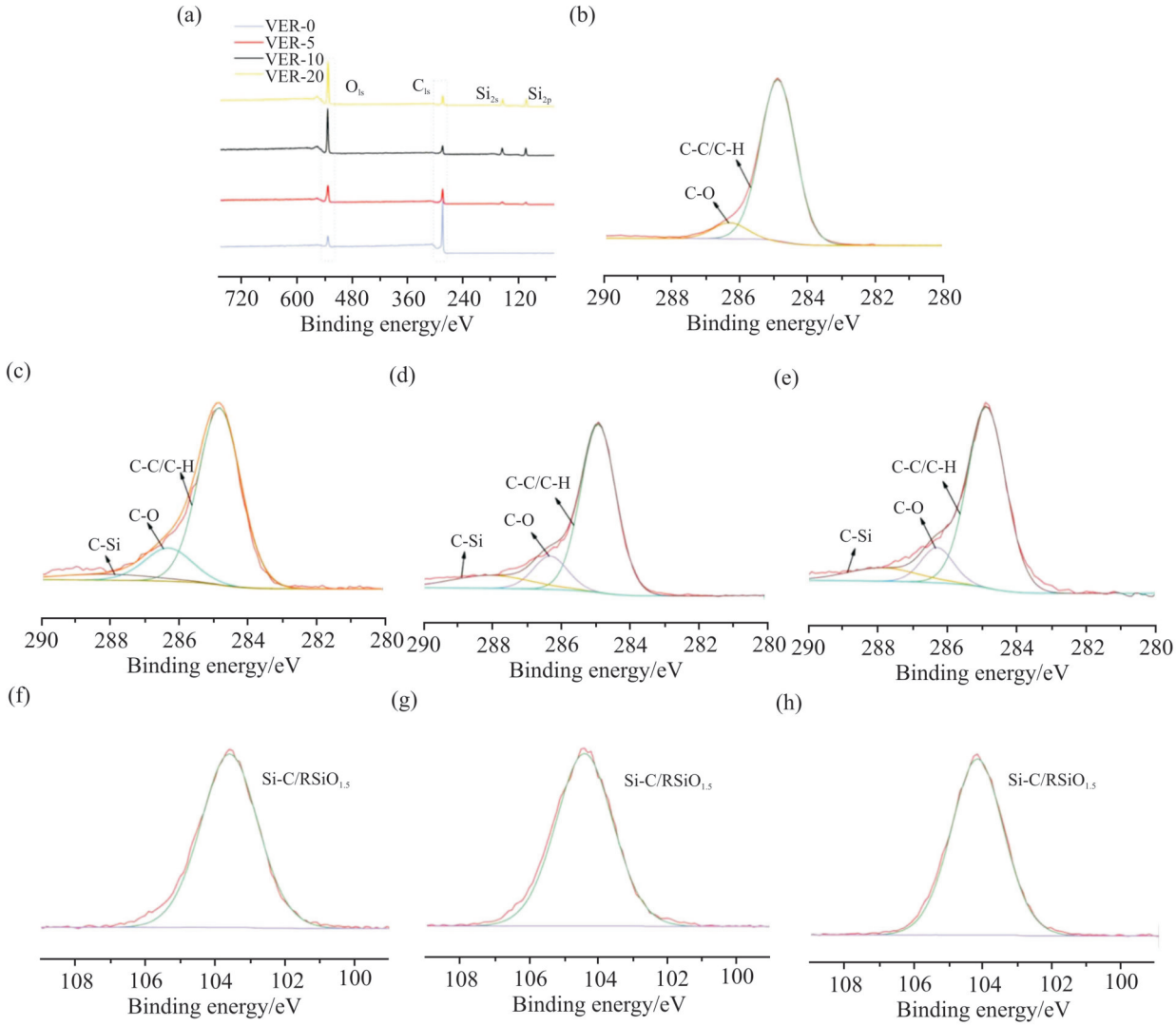


Fig. 13 XPS of char residues of VER/MPOSS composites

(a): full XPS spectra; (b): C1s-VER-0; (c): C1s-VER-5; (d): C1s-VER-10; (e): C1s-VER-20; (f): Si2p-VER-5; (g): Si2p-VER-10; (h): Si2p-VER-20

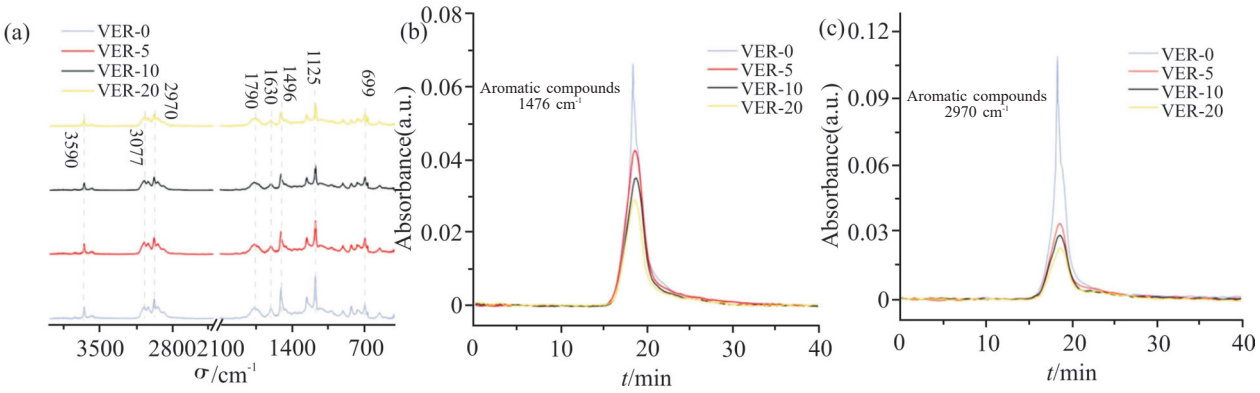


Fig. 14 Gaseous products of VER/MPOSS composites

(a): FT-IR spectra of gaseous products at T_{max}; (b): aliphatic compounds; (c): aromatic compounds

中产生的脂肪族化合物及芳香族化合物等各类易燃挥发性气体进行详细分析,Fig.14(a)为VER/MPOSS复合物在最大热分解速率处(T_{max})对应的挥发性产物红外光谱图。对比看出,VER/MPOSS复合物与纯VER在热分解过程中产生的气态产物种类相似,复合物的热分解气态产物主要包括水/苯酚衍生物(3590 cm^{-1})、脂肪族化合物(3077 cm^{-1}和2970 cm^{-1})、芳香族化合物(1496 cm^{-1}和699 cm^{-1})及酯/醚类化合物(1125 cm^{-1})。与VER-0对比,VER-5,VER-10和VER-20复合物的大部分特征吸收峰强度减弱,表明复合物释放出更少的易燃气体,归因于在降解过程中形成的残炭抑制了易燃气体的释放。

Fig.14(b)和Fig.14(c)为一些典型的芳香族化合物和脂肪族化合物的吸收强度随时间的变化图。与VER-0相比,在乙烯基酯树脂中添加MPOSS后,复合物的脂肪族化合物和芳香族化合物吸收强度出现显著降低,随着MPOSS添加量的增加,VER-20复合物的下降幅度最为明显。有机挥发性产物的减少意味着进入火焰的可燃成分减少,且被有机挥发性产物携带的烟雾颗粒也相应变少,从而降低在锥形量热测试中的HRR,THR和TSR值。

3　结论

通过苯基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷共水解缩合,制备得到了含有苯基和乙烯基的液态MPOSS,产率高达86.5%。MPOSS主体为完整的T10和T12笼型结构,具有良好的热稳定性和成炭能力。

MPOSS与VER相容性好。通过乙烯基聚合反应,形成了微观结构均一的VER/MPOSS复合物。具有很高的热稳定性,初始分解温度和玻璃化转变温度随MPOSS比例增加明显提升。VER/MPOSS复合物表现出优异的力学性能,VER-20的弯曲强度、弯曲模量和断裂力比VER-0均大幅提升。VER/MPOSS复合物阻燃性能提高,热释放和烟释放显著降低,归因于MPOSS促进了复合物高温成炭,减少可燃气体释放。总之,VER/MPOSS复合材料相比常规VER材料,具有优异的综合性能。

参考文献:

[1] Zhang W, Zhang W, Qin Z, *et al.* Mechanical and flame-retardant properties and thermal decomposition of vinyl ester resin modified by different phenyl silsesquioxanes[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 1836-1846.

[2] Jiang D, Huan Y, Sun C, *et al*. Thermal, mechanical and magnetic properties of functionalized magnetite/vinyl ester nanocomposites [J]. RSC Advances, 2016, 6: 91584-91593.

[3] 何洋, 梁国正, 黄艳. 乙烯基酯树脂的研究进展[J]. 绝缘材料, 2003, 36(6): 42-46.
He Y, Liang G Z, Huang Y. The study progress of vinyl ester resin [J]. Insulating Materials, 2003, 36(6): 42-46.

[4] Wang M Y, Chi H, Joshy K S, *et al*. Progress in the synthesis of bifunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Polymers, 2019, 11: 20.

[5] Li G, Wang L, Ni H, *et al*. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2001, 11: 123-154.

[6] Rezaie J, Akbari A. Functionalization of halloysite nanotubes via grafting of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoparticles for paclitaxel drug delivery[J]. Materials Letters, 2022, 315: 131942.

[7] Zhang W, Huang J, Guo X, *et al*. Double organic groups-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane filled epoxy with enhanced fire safety[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 25: 139.

[8] Zhou D L, Li J H, Guo Q, *et al*. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes based ultralow-k materials: the effect of cage size [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2102074.

[9] Zhang W, Li X, Yang R. Blowing-out effect in epoxy composites flame retarded by DOPO- POSS and its correlation with amide curing agents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 1314-1324.

[10] Wang D, Ding J, Wang B, *et al*. Synthesis and thermal degradation study of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) modified phenolic resin[J]. Polymers, 2021, 13: 1182.

[11] Zhang W, Zhang W, Qin Z, *et al*. Mechanical and flame-retardant properties and thermal decomposition of vinyl ester resin modified by different phenyl silsesquioxanes[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 1836-1846.

[12] Zhang W, Zhang W, Zhang X, *et al*. Synthesis and thermal curing of liquid unsaturated polysilsesquioxane and its mechanical and thermal properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 178: 109200.

[13] Fasce D P, Williams R J J, Mechin F, *et al*. Synthesis and characterization of polyhedral silsesquioxanes bearing bulky functionalized substituents[J]. Macromolecules, 1999, 32: 4757-4763.

[14] Tanabe M, Mutou K, Mintcheva N, *et al*. Preparation and NMR studies of palladium complexes with a silsesquioxanate ligand [J]. Organometallics, 2008, 27: 519-523.

Synthesis of Phenyl and Vinyl Groups-Containing Silsesquioxane and Properties of Its Vinyl Ester Resin Composites

Hailian Zhou[1], Zeqi Zhang[1], Wenchao Zhang[1], Rongjie Yang[1], Hanpeng Zhao[2], Shuo Zhao[2]

(1. *National Engineering Technology Research Center of Flame Retardant Materials, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Standards & Metrology Research Institute China Academy of Railway Sciences Co., Ltd., Beijing 100081, China*)

ABSTRACT: A phenyl and vinyl groups- containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (MPOSS) was synthesized by phenyltrimethoxysilane and methylacryloxypropyltrimethoxysilane, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{29}Si-NMR and MALDI-TOF-MS were used to characterize the structure of MPOSS. MPOSS is mainly T10 and T12 cage structure with good thermal stability and high carbon residue. MPOSS was applied to modify vinyl ester resin to produce VER/MPOSS composites, TGA, DSC and mechanical tests show that MPOSS can be crosslinked into vinyl ester resin network structure via free radical polymerization, the thermal stability, char residue and glass transition temperature of VER/MPOSS composites increase with the increase of MPOSS ratio. Compared with pure VER, the bending strength, bending modulus and breaking force of composites with 20% MPOSS added are increased by 203%, 365% and 200% respectively, MPOSS improves the mechanical properties significantly. Limiting oxygen index(LOI), CONE calorimetry (CONE) and TG-FTIR tests show that MPOSS promotes the formation of dense char layer and prevents the release of volatile organic products, thus reducing the heat release, smoke release and toxic gas release of VER, and enhancing the flame retardancy. Therefore, MPOSS has a good application prospect in the modification of vinyl ester resin.

Keywords: phenyl and vinyl groups- containing polyhedral oligomeric silsesquioxane; vinyl ester resin; flame retardancy; mechanical property