

引用格式:刘兴华,赵晓娟,颜雪,等. POSS 杂化聚硅氧烷复合材料的制备与热性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019,46(5):37-45.

LIU XingHua, ZHAO XiaoJuan, YAN Xue, et al. Preparation and thermal properties of a functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane and its methyl polysiloxane hybrid materials[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019,46(5):37-45.

POSS 杂化聚硅氧烷复合材料的制备与热性能研究

刘兴华¹ 赵晓娟^{1*} 颜雪² 左小彪² 黄伟¹

(1. 中国科学院化学研究所 高技术材料实验室, 北京 100190;

2. 航天材料及工艺研究所 先进功能复合材料技术国防科技重点实验室, 北京 100076)

摘要:以八乙烯基多面体低聚倍半硅氧烷(OVPOSS)和含氢硅氧烷为单体,通过硅氢加成反应制备了一种新型 POSS 交联剂 V2-POSS。将 V2-POSS 加入到聚甲基硅氧烷中,制备了一系列不同 POSS 含量的聚甲基硅氧烷。采用热重分析(TGA)、热重-红外联用(TGA-IR)、裂解气相色谱-质谱(PyGC-MS)等手段对 POSS 杂化聚甲基硅氧烷的热性能、热分解动力学及动态热解性能进行研究,结果表明:V2-POSS 在聚甲基硅氧烷中均匀分散,POSS 纳米结构的引入可显著提高聚甲基硅氧烷的热性能;V2-POSS 添加量(V2-POSS 占聚甲基硅氧烷的质量分数)为 10% 时,氮气氛 5% 热失重温度从纯树脂的 442.2℃提高至 469.4℃;热失重率为 15% 时,热解表观活化能由纯树脂的 87.53 kJ/mol 提高至杂化树脂的 251.12 kJ/mol。POSS 杂化聚甲基硅氧烷的热解机理主要包括聚硅氧烷主链的断裂、高分子链回咬、含硅基团的重排、碳氢化合物的形成以及小分子的逸出。

关键词:多面体低聚倍半硅氧烷(POSS);聚硅氧烷;热性能;合成

中图分类号: O634.41 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.05.006

引言

随着航天技术的发展,航天器的功能越来越强大,因而对耐高温热防护材料的耐温等级提出了更高的要求。近年来,多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)在无机有机杂化纳米材料领域受到了广泛关注。POSS 由硅、氧元素构成的无机内核和其外围的有机基团组成,具有三维立体的纳米笼形结构。POSS 分子上带有的活性官能团可使其与其他聚合物发生接枝或共聚,POSS 纳米结构以分子状态分散在聚合物基体中,提高了基体的机械性能(如强度、模量、硬度等),耐热性能及阻燃性能^[1]。

聚有机硅氧烷是一类以重复的 Si—O 键为主链,硅原子上直接连接有机基团的聚合物,按固化

方式可分为缩合反应型、过氧化物引发型和加成反应型 3 大类^[2]。其中,加成型聚有机硅氧烷在硫化过程中无小分子副产物产生,不会产生气泡或孔洞,固化产物具有高透明性和优良的物理机械性能。聚有机硅氧烷因其优异的耐热性能,是目前应用较多的绝热层材料。但随着航天技术的发展,纯的聚有机硅氧烷难以满足要求^[3-5],POSS 的引入可提高聚有机硅氧烷的耐热性能和力学性能,拓展其应用范围。

由于 POSS 具有立体规整的笼型结构,可产生较强的分子间作用力,因而大部分 POSS 容易结晶。当 POSS 与聚合物基体进行物理共混时,易发生团聚,影响复合材料的性能^[6-7]。采用化学链接的方式将 POSS 引入到聚合物分子结构中是解决该问题的有效方法。Chen 等^[8]采用二乙烯基-六[(三甲氧基硅基)乙基]-POSS 或八[(三甲氧基硅基)乙基]-POSS 作为交联剂,制备了缩合型 RTV 硅橡胶,研究了 POSS 和硅粉的协同作用对 RTV 硅橡胶热性能和机械性能的影响。Yang 等^[9]将八乙烯基 POSS(OVPOSS)引入到过氧化物引发型聚二甲基硅氧烷

收稿日期: 2019-05-24

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0404800);北京市自然科学基金(2182095);国家自然科学基金(51702076)

第一作者:男,1992年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: zhaoxj@iccas.ac.cn

中,研究了八乙烯基 POSS 对该树脂热稳定性的影响及 POSS 的增强机理。Bai 等^[10]将八乙烯基 POSS 加入到加成型液体硅橡胶中,制备了 POSS 改性硅橡胶;OVPOSS 可有效提高硅橡胶的热性能和机械性能,但由于 OVPOSS 与硅橡胶相容性较差,在较低加入量(4%)时即发生团聚,影响改性硅橡胶的机械性能。

截至目前,文献中关于 POSS 化学改性加成型聚硅氧烷热性能的系统研究还较少,因此本文设计合成了一种新型结构的 POSS 交联剂 V2-POSS,将 OVPOSS 与含氢硅烷进行反应,在破坏 OVPOSS 结晶性的同时增加了 POSS 中有机基团的比例,同时保留了活性乙烯基和硅氢官能团,使其与官能化聚硅氧烷发生化学反应,增加其与聚硅氧烷的相容性。将 V2-POSS 添加到加成型聚硅氧烷中,制备了一系列不同 POSS 含量的聚甲基硅氧烷,对其热性能、热分解动力学以及动态热解性能进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

八乙烯基 POSS,美国杂化塑料公司;二苯基二甲基硅烷,1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷,日本东京化成工业株式会社;含氢聚二甲基硅氧烷,氢含量 0.75%,乙烯基甲基聚硅氧烷,乙烯基含量 1.92%,浙江润禾有机硅新材料有限责任公司。

1.2 合成方法

1.2.1 1,1,7,7-四甲基-3,3,5,5-四苯基-1,7-四硅氧烷(H2)的合成

在氮气保护下,将二苯基二甲氧基硅烷和 1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷按物质的量比 2:1 加入到带有机械搅拌的三口瓶中。升温至 50℃,向体系中加入一定量的三氟甲磺酸(质量分数为 1.28%),继续反应 18 h。停止反应后,向体系中加入一定比例的甲苯,水洗至中性,旋蒸得到透明液体即为 H2,产率 78%。

1.2.2 V2-POSS 的合成

在氮气保护下,将 1.2.1 节合成的 H2 和 OVPOSS 按物质的量比 2:1 加入到带有机械搅拌的三口瓶中,加入甲苯和一定量的铂催化剂,搅拌均匀。加热至 60℃,搅拌至 OVPOSS 溶解。升温至 110℃,反应 6 h,之后冷却至室温。旋蒸后得到黄色固体产物,产率 89.2%。

1.2.3 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷的制备

向烧杯中加入 20 g 乙烯基甲基聚硅氧烷和一定量的 V2-POSS,加热搅拌至 V2-POSS 完全溶解后,冷却至室温。加入含氢聚甲基硅氧烷和铂催化剂,充分搅拌,真空脱泡,之后浇注到预热的模具中进行固化,固化程序为 80℃/30 min + 120℃/30 min + 150℃/3 h。制备的系列杂化聚甲基硅氧烷的组成如表 1 所示。

表 1 杂化聚甲基硅氧烷的组成

Table 1 Formulations of the hybrid methyl polysiloxanes

样品	m/g			铂催化剂量/10 ⁻⁶
	乙烯基聚硅氧烷	含氢聚硅氧烷	V2-POSS	
MeS(0% V2-POSS)	20	2.36	0	5
MeS1(5% V2-POSS)	20	2.72	1.11	5
MeS2(10% V2-POSS)	20	3.07	2.23	5
MeS3(15% V2-POSS)	20	3.42	3.35	5
MeS4(20% V2-POSS)	20	3.77	4.47	5

1.3 表征与测试

采用德国 Bruker 公司的 Bruker Avance III 400 HD 液体核磁共振谱仪对 H2 和 V2-POSS 进行核磁氢谱表征(¹H-NMR),溶剂为氘代氯仿(CDCl₃);采用美国 Thermo Nicolet Co. 公司的 Nicolet IS50 傅里叶红外光谱仪对 V2-POSS 和杂化聚甲基硅树脂的结构进行红外分析,测试波长范围 4000~400 cm⁻¹;采用德国 Netzsch 公司的 STA449F3 同步热分析仪测试聚甲基硅氧烷的热失重(TGA)性能,气体氛围为 N₂,升温速率 20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 H2 和 V2-POSS 的结构表征结果

本文通过两步法反应制备 V2-POSS(图 1)。首先通过苯基二甲氧基硅烷与含氢双封头的缩合反应制备 H2,然后 H2 与 OVPOSS 通过硅氢加成反应制备 V2-POSS。图 2(a)为 OVPOSS 与 V2-POSS 的红外光谱。可以看出,3040、3070 cm⁻¹处为 CH=CH₂的特征吸收峰,1080~1120 cm⁻¹处为笼型结构中 Si—O—Si 的特征吸收峰。与 OVPOSS 相比,V2-POSS 在 2135 cm⁻¹处出现了 Si—H 基团的特征吸收。V2-POSS 的²⁹Si NMR 如图 2(b)所示,δ = -65.81 和 -80.43 处的吸收峰分别对应 POSS 笼 T 结构 Si(CH₂CH₂)O_{1.5}和 Si(CH=CH₂)O_{1.5}的特征

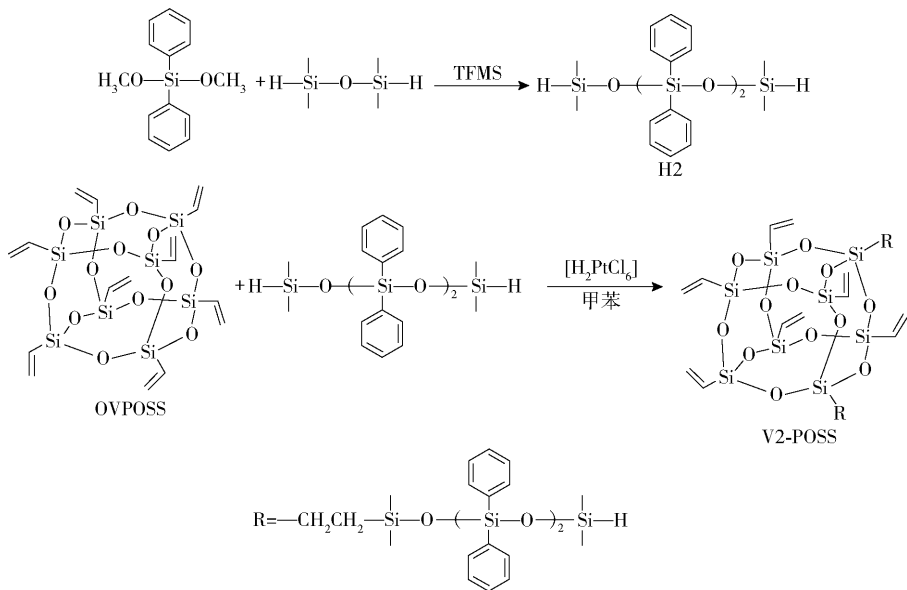


图 1 V2-POSS 的合成路线

Fig. 1 Synthesis of V2-POSS

吸收, $\delta = -46.51$ 对应 $-\text{Ph}_2\text{SiO}_{0.5}-$ 结构, 而 $\delta = 10.73$ 和 $\delta = -4.36$ 则对应 V2-POSS 中的 $-\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{POSS}$ 和 $-\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$ 结构。MALDI-TOF 质谱分析结果表明产物的分子量为 1 694. 83。综合以上各项表征, 证明本文得到了预期结构的 V2-POSS。

2.2 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷的制备方法与杂化树脂的断面形貌分析

由于 OVPOSS 为结晶固体, 难以直接在聚甲基硅氧烷中溶解, 因此 OVPOSS 与树脂基体共混时通常采用高温、加入有机溶剂或制备预聚物的方法。其中前两种方法增加了工艺的复杂性, 且难以确保 OVPOSS 的均匀分散, 第三种方法较为简便, 并且 POSS 预聚物与树脂基体相容性良好, 有利于 OVPOSS 形成分子水平的分散。因此本文采用第三种方法, 将制备的 V2-POSS 与含氢聚甲基硅氧烷和乙烯基聚甲基硅氧烷均匀混合, 控制硅氢基团与硅乙烯基团的物质的量比为 1: 1, 制备 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷。

固化后的纯聚甲基硅氧烷为无色透明固体, 而 20% V2-POSS/聚甲基硅氧烷为半透明固体。图 3 为 MeS、MeS2 与 MeS4 的低温断面 SEM 图。可以看出, 添加了 10% V2-POSS 的 MeS2 中, V2-POSS 均匀分散, 没有明显的团聚或相分离发生。随着 V2-POSS 加入量的进一步增加, V2-POSS 与聚甲基硅氧烷发生了相分离。从 MeS4 的断面 SEM 图(图 3 (c))中可以看出, 当 V2-POSS 加入量为 20% 时, V2-POSS 从聚甲基硅氧烷基体中析出, 形成直径为 70 μm 的球状物。

2.3 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷的热性能

为考察 POSS 的引入对聚甲基硅氧烷热稳定性的影响, 对不同 V2-POSS 含量的聚甲基硅氧烷进行

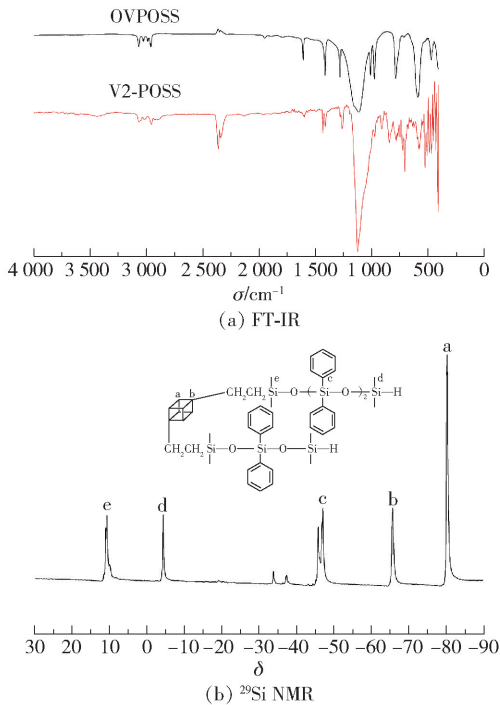


图 2 V2-POSS 的 FT-IR 与 ^{29}Si NMR 谱图

Fig. 2 FT-IR and ^{29}Si NMR spectra of V2-POSS

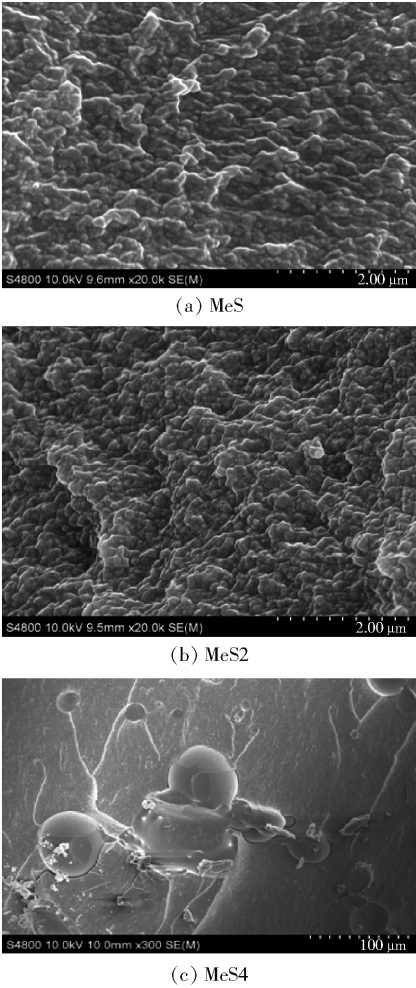


图3 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷低温断面 SEM 图
Fig.3 SEM micrographs of the fractured V2-POSS hybrid methyl polysiloxane

热重分析。图 4 为 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷在 N₂ 气氛下的 TGA 和热重微分 (DTG) 曲线, TGA 数据列于表 2 中。

从图 4 和表 2 中可以看出, 氮气气氛下杂化树脂与纯聚甲基硅氧烷均为两步热失重。随着 V2-POSS 加入量的增加, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, w_{800} 均明显提高, 其中 $T_{5\%}$ 从纯聚甲基硅氧烷的 442.2 °C 增加到 MeS2 的 469.4 °C, 升高了 27.2 °C, 说明加入 V2-POSS 可提高聚甲基硅氧烷的耐热性能。杂化树脂耐热性的提高是由于 V2-POSS 分子结构中带有多个活性乙烯基团和硅氢基团, V2-POSS 引入聚甲基硅氧烷内后, 活性基团可参与聚甲基硅氧烷的硅氢加成反应, 形成高度交联的网络, 增加了杂化树脂的交联密度; 同时 V2-POSS 作为固化交联中心, 刚性笼型结构阻碍了高分子链的运动。这两种效应的协同作用大大提高了杂化聚甲基硅氧烷的耐热性能。但是当 V2-

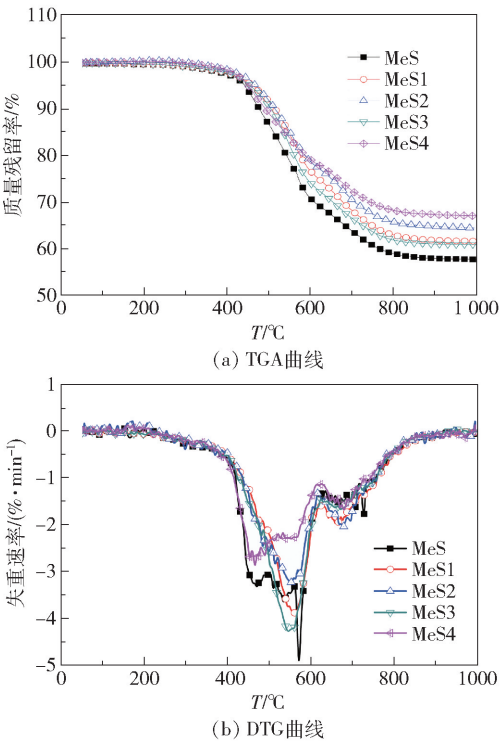


图4 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷在 N₂ 气氛下的 TGA 和 DTG 曲线

Fig.4 TGA and DTG curves of V2-POSS hybrid methyl polysiloxane in a N₂ atmosphere

表2 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷 N₂ 气氛下的 TGA 数据
Table 2 TGA results of V2-POSS hybrid methyl polysiloxane in N₂ atmosphere

样品	$T_{5\%}^a)/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}^b)/^{\circ}\text{C}$	$w_{800}^c)/\%$
MeS	442.2	476.9	58.89
MeS1	462.9	515.0	62.94
MeS2	469.4	515.0	65.72
MeS3	455.9	505.2	61.86
MeS4	450.9	491.7	68.23

a—5% 热失重温度; b—10% 热失重温度; c—800 °C 的残重。

POSS 加入量超过 15% 时, 杂化树脂的耐热性下降, 可能的原因是随着 V2-POSS 加入量的进一步增加, 其在聚甲基硅氧烷中发生了团聚, 杂化树脂内出现缺陷, 影响了固化物的交联密度, 因而降低了杂化树脂的热性能。该结果与文献报道一致^[11-12]。此外, 从表 2 还可以看出, 杂化树脂 800 °C 的残重均高于纯聚甲基硅氧烷, 高的残碳率可提升材料的阻燃性能^[13]。

2.4 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷热分解动力学
研究 POSS 杂化聚甲基硅氧烷的热分解动力学

对于获得动力学参数(如活化能)、提高材料的热稳定性及预测材料使用寿命具有重要意义,因此本文以 MeS 和 MeS2 为典型代表,对其热分解动力学进行研究。

热降解的表观活化能可采用 Ozawa 法计算,如式(1)所示。

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{g(x)R} - 2.315 \frac{0.4567E}{RT} \tag{1}$$

式中,β 为升温速率, K/s; E 为热分解活化能, kJ/mol; A 为指前因子, s⁻¹; g(x) 为积分机理函数; T 为最大热失重速率时的温度, K; R 为气体常数, J/(mol·K)。

在不同升温速率(5.0、10.0、15.0、20.0℃/min)下对 MeS 与 MeS2 进行 TGA 测试,根据测试结果,可确定 MeS 和 MeS2 不同升温速率下最大热失重速率的对应温度,作出对应的 lg β 与 1 000/T 的线性拟合关系图,如图 5 所示。

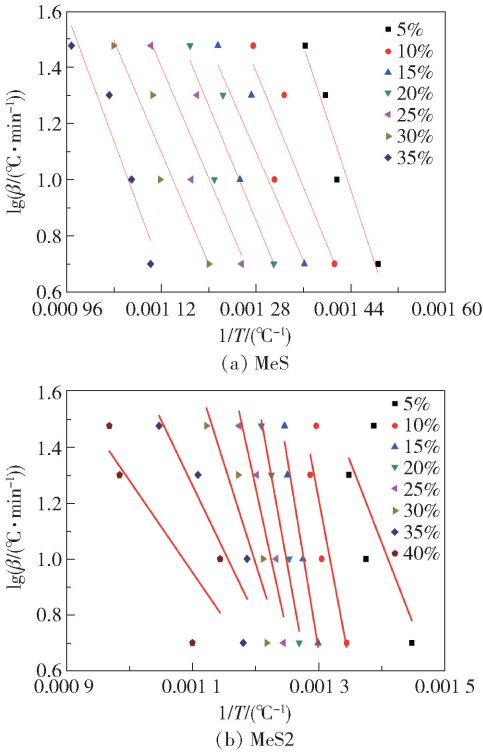


图 5 不同失重率下 MeS 和 MeS2 TGA 的 lg β 与 1/T 关系曲线

Fig. 5 Plots of lg β against 1/T for different conversions in the TGA of MeS and MeS2

根据图 5 以及公式(1)计算出不同失重率下 MeS 和 MeS2 的热分解表观活化能 E,结果列于表 3。

从表 3 中可以看出,当 MeS 失重率小于 15% 时,E 随着 α 的增大而降低;当 α 在 20% ~ 30% 时,

表 3 MeS 与 MeS2 在不同失重率下的表观活化能

Table 3 Thermal degradation activation energy of MeS and MeS2 for different weight loss ratios

失重率 α/%	$E_{\text{MeS}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{MeS2}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
5	116.93	106.17
10	93.77	217.80
15	87.53	251.12
20	92.98	228.87
25	90.16	189.78
30	90.32	130.31
35	104.11	85.48
40	—	59.91

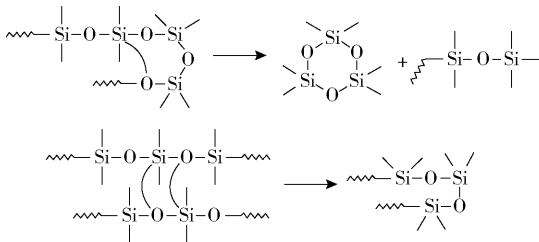
E 随 α 的增大基本保持不变;当 α 大于 30% 时,E 随 α 快速增大。与 MeS 不同,当 α 小于 15% 时,MeS2 热分解表观活化能逐渐增大,当 α 等于 15% 时,热分解表观活化达到最大值 251.12 kJ/mol;当 α 进一步增大,MeS2 的热分解表观活化能降低。整体来看,杂化树脂 MeS2 热分解表观活化能在 α 介于 10% ~ 30% 时均远远高于 MeS,特别是失重率为 15% 时,MeS2 热分解表观活化能约为 MeS 的 3 倍。向聚甲基硅氧烷中引入 POSS 基团,一方面 V2-POSS 预聚物上的活性乙烯基和硅氢基团能够参与聚甲基硅氧烷的交联反应,增加固化物交联密度;另一方面,POSS 刚性笼形结构可有效阻碍聚硅氧烷分子链的运动,从而提高基体的热分解表观活化能,增加材料的耐热性能。

2.5 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷动态热解特性

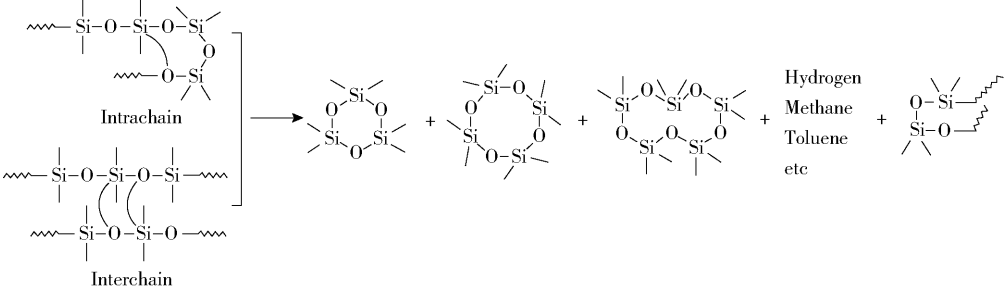
以氦气作为载气,采用 TGA-IR 研究了聚甲基硅氧烷的动态热解过程。图 6 为 MeS、MeS2 和 MeS4 在 400℃ 裂解产物的 FT-IR 图。可以看出,400℃ 时聚甲基硅氧烷的分解产物在 3 700 ~ 3 600 cm⁻¹、3 000 ~ 2 950 cm⁻¹、1 150 ~ 1 000 cm⁻¹、873 ~ 768 cm⁻¹ 处出现了明显的吸收峰,分别对应于裂解产物中的 H₂O、硅醇、烷烃化合物、硅氧烷化合物等。与之相反,POSS 杂化的 MeS2 和 MeS4 在 400℃ 并未观察到明显的裂解产物,说明引入 POSS 基团可有效提高聚甲基硅氧烷的耐热性能。

为进一步确认 V2-POSS 杂化聚甲基硅氧烷热分解过程中产生的气体产物,深入研究其在惰性气氛下的热分解机理,采用高温裂解气相质谱(PyGC-MS)对其热解过程中产生的气体产物进行分析。结合杂化树脂热失重的数据,优选 600℃ 为裂解温度,

(1) 主链的断裂



(2) 主链的断裂以及碳氢化合物的形成



(3) 含硅基团的重排以及小分子的逸出

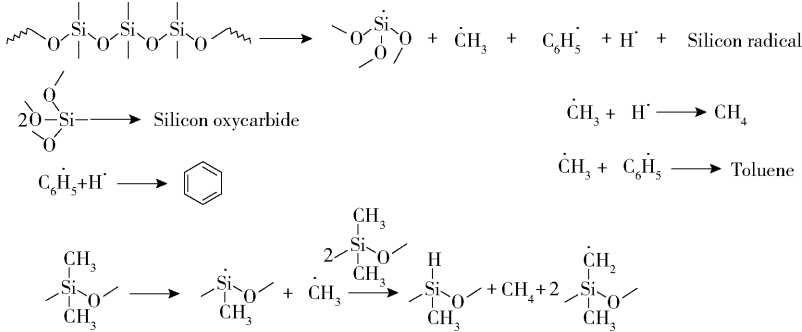


图 8 POSS 杂化聚甲基硅氧烷在惰气氛下的主要热分解机理

Fig. 8 The main thermal degradation mechanism of POSS hybrid methyl polysiloxane in an inert atmosphere

机理往往同时发生作用^[14]。本文中,向聚甲基硅氧烷中引入了 POSS 三维笼型结构单元,由于 POSS 的立体位阻效应和交联网络结构,降低了聚甲基硅氧烷分子链的柔顺性,阻碍了环状低聚物的生成,进而阻碍了聚甲基硅氧烷的分解,因而提高了杂化聚甲基硅氧烷的热稳定性^[15]。

3 结论

(1)采用 OVPOSS 与 H₂ 通过硅氢加成反应制备了一种新型 POSS 交联剂 V2-POSS,并通过 FT-IR、²⁹Si NMR 和 MALDI-TOF 对其进行了结构表征。将 V2-POSS 预聚物加入到聚甲基硅氧烷中,制备了一系列不同 POSS 含量的聚甲基硅氧烷。当V2-POSS加入量为 10%时,V2-POSS 可在聚甲基硅氧烷中均匀分散。随 V2-POSS 加入量的进一步增加,V2-POSS 与聚甲基硅氧烷发生相

分离。
(2)POSS 杂化聚甲基硅氧烷热性能研究表明,POSS 纳米结构的引入可显著提高聚甲基硅氧烷的热性能;V2-POSS 添加量为 10% 的聚甲基硅氧烷在氮气气氛下 5% 热失重温度由纯树脂的 442.2℃ 提高到 469.4℃,比纯树脂提高了 27.2℃。热分解动力学研究表明,由于 POSS 的刚性笼型和三维交联结构,热失重率为 15% 时杂化树脂的热分解表观活化能由 MeS 的 87.53 kJ/mol 提高到 MeS₂ 的 251.12 kJ/mol。

(3)采用 TGA-IR 和 PyGC-MS 研究了 POSS 杂化聚甲基硅氧烷的动态热分解性能,结果表明引入 V2-POSS 可提高 POSS 杂化树脂的热分解温度,减少热解产物中环体小分子含量,增加大分子量硅氧烷产物比例。通过分析杂化树脂的热解产物,得出其热解机理主要包括主链的断裂、高分子链回咬、含

硅基团的重排、碳氢化合物的形成以及小分子的逸出。

参考文献:

- [1] 王笑鸽, 安秋凤, 张强, 等. 官能化 POSS 的制备及其在聚合物改性中的应用进展[J]. 应用化工, 2018, 47(12): 2771-2776.
WANG X G, AN Q F, ZHANG Q, et al. Synthesis of functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane and its application in polymer modification [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(12): 2771-2776. (in Chinese)
- [2] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 614-684.
XING S M, WANG Y L. Organosilicon synthetic technics and products application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 614-684. (in Chinese)
- [3] 马秀萍, 郭亚林, 张祎. 轻质烧蚀隔热材料研究进展[J]. 航天制造技术, 2018(1): 2-6, 11.
MA X P, GUO Y L, ZHANG Y. Progression of lightweight ablative thermal protection materials [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2018(1): 2-6, 11. (in Chinese)
- [4] 邢亚娟, 孙波, 高坤, 等. 航天飞行器热防护系统及隔热材料研究现状[J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(4): 9-15.
XING Y J, SUN B, GAO K, et al. Research status of thermal protection system and thermal protection materials for aerospace vehicles [J]. Aerospace Materials & Technology, 2018, 48(4): 9-15. (in Chinese)
- [5] YANG J H, JIAO J, WANG L, et al. Spark plasma sintering of silicon carbide powders with carbon and boron as additives[M]//SINGH M, OHJI T, DONG S M, et al. Advances in high temperature ceramic matrix composites and materials for sustainable development; ceramic transactions. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2017: 137-143.
- [6] FINA A, MONTICELLI O, CAMINO G. POSS-based hybrids by melt/reactive blending [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(42): 9297-9305.
- [7] LI S N, ZHAO X J, LIU X H, et al. Cage-ladder-structure, phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes as promising reactive-type flame retardants for epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(23): 47607.
- [8] CHEN D Z, HUANG C, HU X Y. Preparation and characterization of novel polydimethylsiloxane composites used POSS as cross-linker and fumed silica as reinforcing filler [J]. Polymer Composites, 2013, 34(7): 1041-1050.
- [9] YANG D, ZHANG W, YAO R L, et al. Thermal stability enhancement mechanism of poly (dimethylsiloxane) composite by incorporating octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(1): 109-114.
- [10] BAI H Q, HUANG C, JUN L, et al. Modification of liquid silicone rubber by octavinyl-polyhedral oligosilsesquioxanes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(36): 43906.
- [11] CZLONKA S, STRAKOWSKA A, STRZELEC K, et al. Composites of rigid polyurethane foams reinforced with POSS [J]. Polymers, 2019, 11: 336.
- [12] LIN Y, SONG M. Effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles on the thermal decomposition of cyanate ester resin [J]. Reactive and Functional Polymers, 2018, 129: 58-63.
- [13] MONTERO B, BELLAS R, RAMÍREZ C, et al. Flame retardancy and thermal stability of organic-inorganic hybrid resins on polyhedral oligomeric silsesquioxanes and montmorillonite clay [J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 63: 67-76.
- [14] HALL A D, PATEL M. Thermal stability of foamed polysiloxane rubbers: headspace analysis using solid phase microextraction and analysis of solvent extractable material using conventional GC-MS [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(10): 2532-2539.
- [15] CHEN D Z, NIE J R, YI S P, et al. Thermal behavior and mechanical properties of novel RTV silicone rubbers using divinyl-hexa [(trimethoxysilyl) ethyl]-POSS as cross-linker [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(4): 618-626.

Preparation and thermal properties of a functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane and its methyl polysiloxane hybrid materials

LIU XingHua¹ ZHAO XiaoJuan^{1*} YAN Xue² ZUO XiaoBiao² HUANG Wei¹

(1. Laboratory of Advanced Polymeric Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190;

2. National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: A novel polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) cross-linker V2-POSS has been synthesized by hydrosilylation of octavinyl-POSS and a hydrogen terminated siloxane (H2) and incorporated into methyl polysiloxane resins in different ratios by thermal curing technology. The thermal properties, thermal degradation kinetics and pyrolysis behavior of the POSS hybrid methyl polysiloxane were investigated by TGA, TGA-IR, and PyGC-MS. The experimental results showed that V2-POSS could be homogeneously dispersed in the methyl polysiloxane matrix. The thermal properties of methyl polysiloxane were significantly improved by addition of V2-POSS. The 5% weight loss temperature of methyl polysiloxane with 10% V2-POSS increased to 469.4 °C in N₂, 27.2 °C higher than the corresponding value for the pure methyl polysiloxane resin. The thermal decomposition activation energy of the POSS hybrid methyl polysiloxane increased to 251 kJ/mol compared to a value of 88 kJ/mol for the pure methyl polysiloxane resin when the weight loss ratio was 15%. The thermal degradation mechanism of the methyl polysiloxane includes main chain scission, end-initiated unzipping, rearrangement of silicon-containing groups, formation of hydrocarbons and escape of small molecules.

Key words: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS); polysiloxane; thermal properties; synthesis

(责任编辑:吴万玲)