

# OPS 化合物对不饱和聚酯树脂包覆层性能影响的研究

陈国辉 李军强 王晓红 李 坚 杨士山\*

(西安近代化学研究所,西安 710065)

**摘 要** 研究了笼状低聚半倍硅氧烷(POSS)化合物笼状八苯基倍半硅氧烷(OPS)对不饱和聚酯树脂包覆层力学性能、黏度、烧蚀性能、热稳定性能的影响。结果表明,在 OPS 含量为 7.4%(wt,质量分数)条件下,不饱和聚酯树脂包覆层的拉伸强度提高 10%,达到 44MPa,黏度为 6254mPa·s,起始分解温度为 214.0℃,烧蚀率为 0.63mm/s。不饱和聚酯树脂包覆层的拉伸强度得到增强,黏度上升,烧蚀率下降,分解温度降低,但分解速率同时也降低,包覆层残留率提高。

**关键词** 八苯基倍半硅氧烷,不饱和聚酯树脂,包覆层,性能,影响

## Influence of OPS on unsaturated polyester resin inhibitor

Chen Guohui Li Junqiang Wang Xiaohong Li Jian Yang Shishan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute,Xi'an 710065)

**Abstract** OPS's influence on UP inhibitor including mechanical property,viscosity,antiablation property,heat stability were studied.The result shown that when content of OPS was 7.4wt%,the tensile strength of UP inhibitor was up to 44MPa,increased 10%,viscosity 6254mPa·s,starting decomposition temperature 214.0℃,antiablation rate 0.63mm/s.The ablation rate of UP inhibitor downtrend with increasement of OPS,but it had little effect on the result.With increasement of OPS inhibitor's decomposition temperature got lower,decomposition rate got lower either,and the residual rate got higher.

**Key words** OPS,UP, resin, inhibitor, property, influence

笼状低聚半倍硅氧烷(POSS)是一种以 Si—O—Si 结构为骨架核心,有机基团包围且具备三维笼状结构的新型杂化材料,由于半有机半无机的结构,使其具有耐热阻燃、燃烧产物安全环保等优点,适合作为装药包覆层的阻燃添加剂使用。POSS 化合物分子中 Si—Si 距离为 0.5nm、R—R 距离为 1.5nm,是一种天然的纳米补强填料,理论上可以提高高分子包覆材料的物理和力学性能。通过改变非反应性基团 R 可以赋予 POSS 化合物不同的性能。

POSS 化合物作为添加剂,可用于阻燃、耐热及耐磨损的涂层,力学性能调节剂、交联剂、黏性调节剂和热性能调节剂等领域,用途十分广泛。因此,引起了国内外科研工作者广泛的关注<sup>[1-5]</sup>,用以调节各种材料的性能。本研究以笼状八苯基倍半硅氧烷

(OPS)为填料,考察其对不饱和聚酯树脂包覆层性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

不饱和聚酯树脂 79-Ⅲ、促进剂(环烷酸钴),常州华科有限公司;引发剂(过氧化环己酮,分析纯),常州天马有限公司;OPS,北京理工大学。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;三辊研磨机(S150 型),上海第一化工机械厂;万能材料试验机(6022 型),Instron 公司;氧乙炔烧蚀装置(QY-1 型),西安近代化学研究所;扫描电子显微镜(SEM,Quanta600 型),美国 FEI 公司;数字式粘度计(NDJ-5S 型),上海衡平仪器仪表厂;同步

作者简介:陈国辉(1978-),男,高级工程师,主要从事包覆层、绝热层研究。

联系人:杨士山(1977-),男,博士,研究员,主要从事包覆层、绝热层研究。

热分析-红外-质谱联用仪 (NETZSCH449C-QMS403C-NICOLET57 型), 耐驰公司。

## 1.2 样品的制备

称取阻燃添加剂 OPS, 采用真空干燥箱 (DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司) 进行预烘, 除水; 称取一定量的不饱和树脂, 在其中混入 OPS 化合物后, 首先手工搅拌至基本均匀, 然后采用三辊研磨机 (S150 型、上海第一化工机械厂) 进行研磨, 反复 3 遍, 每次研磨 10min, 至填料研磨均匀一致后, 下辊, 按不同配合比加入固化剂、促进剂, 采用真空抽滤机 (真空干燥箱, 上海一恒科技有限公司) 抽真空后, 浇入模具制样, 即制得不饱和聚酯树脂包覆层 (以下简称包覆层)。

## 1.3 样品的测试

按照 GJB/770B—2005 413.9 标准, 采用万能材料试验机 (6022 型, Instron 公司) 对样品的静态力学性能进行测试。按照 GJB 323A—1996 标准, 采用氧乙炔烧蚀装置 (QY-1 型, 西安近代化学研究所) 对样品的氧乙炔线性烧蚀率 (AR) 进行测试。采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta600 型, 美国 FEI 公司) 对样品的形貌进行观察。采用数字式粘度计 (NDJ-5S 型, 上海衡平仪器仪表厂) 对样品的黏度进行测试。采用同步热分析-红外-质谱联用仪 (NETZSCH449C-QMS403C-NICOLET57 型, 耐驰公司) 对样品的热性能进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

OPS 在包覆层分散的 SEM 图见图 1。从图可以看出, OPS 粒径很小, 分散也较为均匀, 对包覆层的连续结构破坏较小, 因此其对包覆层的拉伸强度破坏较小, 在考察范围内包覆层的拉伸强度整体较高, 在 40.5MPa~44MPa 之间, 在粒子填充的凹坑中可以明显看到带有粗糙结构的断面, 可以得出结论, OPS 粒子与包覆层树脂基体产生了较强的结合。

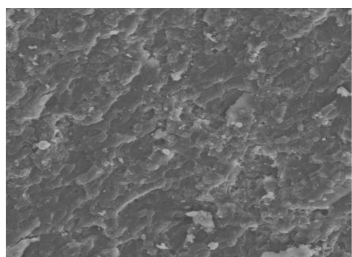


图 1 OPS 在包覆层分散的 SEM 图

### 2.2 OPS 用量对包覆层力学性能的影响

OPS 用量对包覆层拉伸强度的影响见图 2。从图可以看出, 包覆层力学性能受 OPS 化合物用量影响较大, 空白树脂的拉伸强度为 40MPa, 在 OPS 用量为 3.8%~7.4% 条件下, 包覆层拉伸强度呈明显上升趋势, 在 OPS 用量为 7.4% 条件下, 包覆层拉伸强度提高了 10%, 达到 44MPa, 在 OPS 用量 > 7.4% 条件下, 包覆层拉伸强度表现出较为明显的下降趋势, 但是整体保持在空白树脂之上, 这表明 OPS 化合物在这一范围内对包覆层基体的力学性能具有较小的破坏作用。

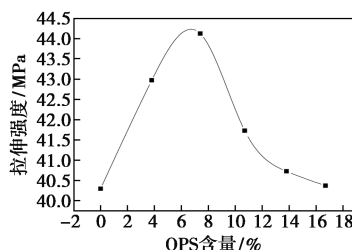


图 2 OPS 用量对包覆层拉伸强度的影响

延伸率是包覆层另一个重要的性能指标。OPS 用量对包覆层延伸率的影响见图 3。从图可以看出, 包覆层的延伸率随着 OPS 化合物的加入呈明显上升的趋势, 在 OPS 用量为 3.8% 条件下, 包覆层的延伸率由 11% 提高到 13.1%, 提高约 20%, 在 OPS 用量为 7.4% 条件下, 包覆层的延伸率达到 10.52%, 进一步提高 OPS 用量, 包覆层延伸率呈明显下降态势, 在 OPS 用量为 10.7%~16.7% 之间条件下, 包覆层的延伸率呈较为平稳变化, 但是低于空白树脂的延伸率。

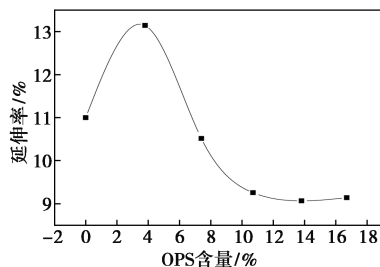


图 3 OPS 用量对包覆层延伸率的影响

OPS 用量对包覆层黏度的影响见图 4。从图可以看出, 随着 OPS 的加入, 包覆层黏度呈上升态势, 在 OPS 用量为 3.8%~7.4% 条件下, 包覆层黏度呈缓慢升高态势, 但不会对包覆层的成型工艺造成影响, 在 OPS 用量为 7.4% 条件下, 包覆层黏度达到 6252mPa·s, 在 OPS 用量为升高至 17.0% 条件

下,包覆层的黏度急剧升高至  $34800\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,导致包覆层胶料工艺性能恶化,对浇注工艺带来不利的影响。

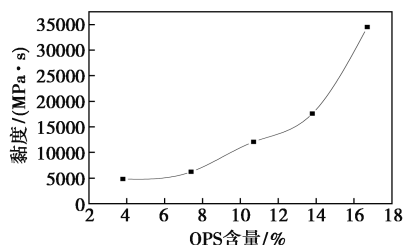


图 4 OPS 用量对包覆层黏度的影响

### 2.3 包覆层热性能分析

包覆层热失重性能曲线见图 5。从图可以看出,随着 OPS 用量的增加,包覆层热重曲线斜率呈变缓态势,这表明热分解速率随着 OPS 用量的增加呈减慢趋势,包覆层的失重率从 OPS 用量为 3.8% 条件下的 13.4% 提高至 OPS 用量为 16.7% 条件下的 22.9%,在 OPS 用量为 7.4% 条件下,包覆层的失重率为 71.9%;随着 OPS 用量的增加,包覆层的起始分解温度提前,分解峰值温度由空白树脂的  $408.5^{\circ}\text{C}$  提前至 OPS 用量为 16.7% 条件下的  $401.2^{\circ}\text{C}$ ,在 OPS 用量为 7.4% 条件下,包覆层的起始分解温度为  $214.0^{\circ}\text{C}$ 。这表明 OPS 化合物的加入降低了不饱和树脂包覆层的热稳定性,使其分解温度提前,但是降低了热分解速率,对包覆层树脂基体的耐热性的提高起到了一定的作用。

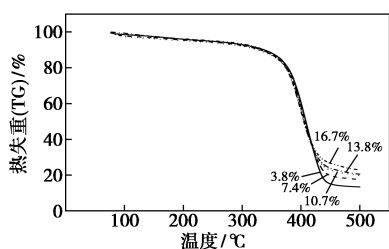


图 5 包覆层热失重性能曲线图

### 2.4 包覆层抗烧蚀性能分析

包覆层烧蚀率曲线见图 6。从图可以看出,OPS 化合物对包覆层树脂基体烧蚀率的降低起到一定的作用,在 OPS 用量从 0%~16.7% 变化条件下,包覆层的烧蚀率从  $0.75\text{mm/s}$  降低至  $0.57\text{mm/s}$ ,在 OPS 用量为 7.4% 条件下,包覆层的烧蚀率为  $0.63\text{mm/s}$ 。这主要是由于 OPS 化合物具有苯环及

硅氧结构,具有较好的耐热性能,从而添加后对包覆层烧蚀率的改善起到了一定的作用,但是烧蚀后的包覆层表面没有形成任何形式的保护层,而且随着烧蚀时间的增加,对包覆层的烧蚀率呈逐渐消退态势,因此无法起到更为明显的改善作用。

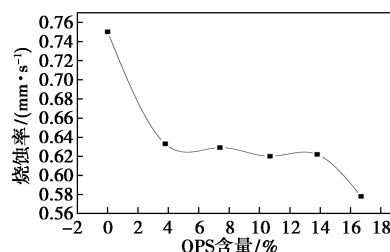


图 6 包覆层烧蚀率曲线图

## 3 结论

采用添加 OPS,成功制得不饱和聚酯树脂包覆层。OPS 化合物在树脂基体中的分散性较好,随着 OPS 化合物用量的增加,对不饱和聚酯树脂包覆层的基体产生一定的补强作用,有较好的耐热性能,黏度显著上升,工艺性能有所恶化,烧蚀率有所下降。在 OPS 用量为 7.4% 条件下,不饱和聚酯树脂包覆层的拉伸强度比未添加 OPS 化合物的树脂提高了 10%,达到  $44\text{MPa}$ ,黏度达到  $6252\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,起始分解温度为  $214.0^{\circ}\text{C}$ ,烧蚀率为  $0.63\text{mm/s}$ ,在阻燃、耐热及耐磨涂层领域具有较好的应用前景。

### 参考文献

- [1] 范敬辉,张凯,吴菊英.笼形倍半硅氧烷/硅橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2013,60(4):202-205.
- [2] Hasegawa I, Motojima S. Dimethylvinylsilylation of  $\text{Si}_8\text{O}_{20}$ -silicate anion in methanol solution of tetramethylammonium silicate[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1992, 441(3): 373-380.
- [3] Fina A, Abbenhuis H C I, Camion G, et al. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(10): 2275-2281.
- [4] 张增平,梁国正,裴建中,等.笼型倍半硅氧烷改性氰酸酯树脂杂化材料研究[J].工程塑料应用,2010,38(10):23-25.
- [5] 李玲君,徐日炜,吴一弦,等.聚苯并咪唑/环氧基笼型倍半硅氧烷复合材料的性能研究[J].化工新型材料,2009,37(2):29-31.

收稿日期:2018-05-02

修稿日期:2019-08-28