

POSS 在涂料领域的应用研究进展

张小国¹, 陈凯锋^{1,2}, 叶章基^{1,2}, 任润桃^{1,2}

(1. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所厦门分部, 福建 厦门 361002;

2. 海洋腐蚀与防护重点实验室 中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 山东 青岛 266101)

摘要: 本文简要介绍了 POSS 及 POSS 在聚合物中的应用特点, 并回顾了近年来国内外有关 POSS 改性丙烯酸树脂, 聚氨酯树脂, 环氧树脂以及 POSS 在涂料领域的应用研究现状, 并对未来 POSS 在涂料领域的应用和研究进行了展望。

关键词: POSS; 涂料; 应用

中图分类号: TQ 264.1+4 **文献标识码:** A

Progress in Research of Application of POSS in Coatings

ZHANG Xiao-guo, CHEN Kai-feng, YE Zhang-ji, REN Run-tao

(1. Xiamen Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361002, China;

2. Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Qingdao 266101, China)

Abstract: The feature in the application of POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) and POSS-based polymers are briefed, then the research progress in the field of acrylate, PU & epoxy resins and coatings modified by POSS, the future development trend in the application of POSS are reviewed.

Keywords: POSS; coatings; application

随着经济社会的发展, 人们对涂料的要求, 逐渐从过去强调对基材的保护及装饰作用, 逐渐转向注重涂料的功能性作用。因此, 作为涂料的主要成膜物质, 树脂被赋予更多的功能。人们纷纷采取各种方法和手段对涂料用传统树脂进行改性, 以期提升树脂乃至涂料的性能。

在诸多的改性树脂方法中, 有机/无机杂化方法引起人们的浓厚兴趣: 它将有机物的易加工性、低成本、韧性和无机物良好的力学性能、热稳定性结合起来, 具有显而易见的优势。

近年来, 一种新型的纳米级有机/无机杂化材料——多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 引起了人们的广泛关注。它的内核是由硅氧硅键 (Si-O-Si) 组成的笼型结构, 外壳为各种反应性的有机基团, 达到了分子水平上的有机/无机杂化。目前, 国内外文献中关于 POSS 的研究报道很多, 也有一些关于 POSS 合成和应用的综述^[1-3], 但关

于 POSS 应用于常见涂料及涂料用树脂方面的综述并不多见。本文首先对 POSS 进行简要介绍, 并回顾近几年国内外有关 POSS 应用在丙烯酸酯树脂, 聚氨酯树脂和环氧树脂方面的研究现状, 及 POSS 在涂料中应用的研究, 以期引起更多涂料研究者关注这一领域, 进而为提升涂料性能提供一定帮助。

1 多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 简介

POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane), 中文名称多面体低聚倍半硅氧烷。结构简式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, 无机部分由硅氧键组成, 形成闭合的笼型结构; 外层有机基团与 Si 原子相连。其结构图式如图 1。

收稿日期: 2012-08-22

作者简介: 张小国, 1981 年生, 男, 在读研究生, 主要从事特种涂料的开发研究。

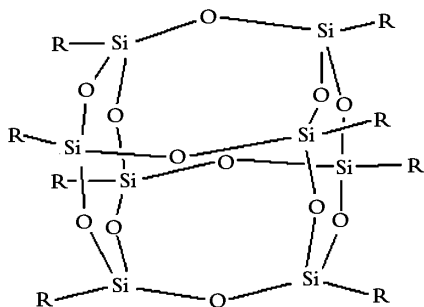


图 1 笼型 POSS 的典型结构

Fig. 1 Typical structure of cage-like POSS

R 可以是反应性基团,如乙烯基,环氧基,异氰酸基等;也可以是惰性基团,如环戊基,环己基,苯基等;反应性基团可以和其他化合物反应,而惰性基团可以增加和基体的相容性。相邻的 Si 原子与 Si 原子间距离为 0.5 nm; R 基与 R 基间距约 1.5 nm^[4]。

从上面的结构可以看出,POSS 是一种分子水平上的有机/无机杂化结构。硅氧硅键组成的无机内核使 POSS 具有良好的耐热性;与 Si 原子相连的各种有机链段可以根据分子设计的需要,接上各种反应性基团或惰性基团;这使得 POSS 的结构具有广泛的可调性,为材料的设计和裁剪提供了极大地便利。此外,它也是一种纳米级的粒子,与纳米 SiO₂ 或蒙脱土等纳米微粒相比,通过调整外围有机链段可改善其与基体树脂的相容性,能达到更好的分散^[4]。这些良好的结构特点,使得 POSS 成为近年颇受关注的研究领域。若在 ISI Web of Knowledge 中搜索 POSS 这个主题词,从 1950 年至 2005 年只有 402 篇相关文章,而从 2005 至今,则有 1535 篇相关文章。

2 POSS 在聚合物中的应用及特点

自从 POSS 结构^[6-7]确认后,就有研究者^[8-9]将 POSS 官能化并引入到传统的聚合物体系中。虽然 POSS 可以直接与聚合物基体进行共混^[10],但 POSS 的尺寸在纳米级,质量分数共混时容易团聚;因此一般应用时都以化学共聚的方式接枝或嵌入聚合物基体中。

当 R 为乙烯或环氧基等活性基团时,可以和其它单体按常见的共聚或缩聚^[8,11]方式进行聚合,所形成的聚合物网络结构分别呈星型,悬

垂型(图 2、3)。例如,当 POSS 中有机取代基的其中一个为活性基团,其它为惰性有机基团时,POSS 与聚合物反应后,其作为端基出现在聚合物链段末端,形成悬垂型聚合物。当有机取代基含有 3 个及以上的活性基团时,POSS 结构作为交联点出现在聚合物体系中,形成星型聚合物。

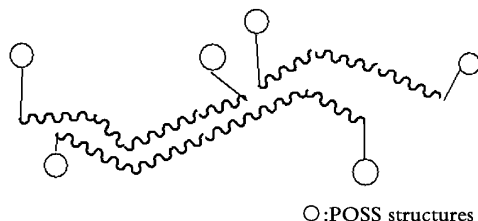


图 2 POSS 基悬垂型聚合物结构示意图

Fig. 2 Structure of pendent POSS-containing polymer

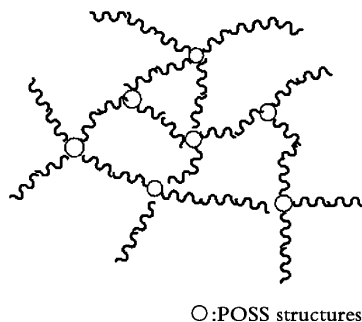


图 3 POSS 基星型聚合物结构示意图

Fig. 3 Structure of star-like POSS-containing polymer

尽管 POSS 以化学方式添加进基体中在聚合物网络中所处位置有差别,但依据其结构特点,它可以在以下几个方面提升聚合物的性能:

(1) POSS 尺寸在纳米级,具有纳米尺寸效应;可以增强增韧聚合物。

(2) 无机内核由 Si-O 键组成,其键能大于 C-C 键能,热稳定性好,因此 POSS 能提升聚合物的耐热性,使聚合物的分解温度更高。

(3) POSS 作为有机硅衍生物的一种,具有较低的表面能,能提高聚合物的疏水性。

3 POSS 在涂料方面的研究进展

3.1 在丙烯酸酯及其涂料方面的应用

张媛媛等^[12]以甲基丙烯酰氧丙基 POSS (MAP-POSS) 为改性剂,制备了苯乙烯与 MAP-

POSS 共聚的新型乳胶涂料,在对其进行结构表征后,测试了所合成的新型乳液的性质。发现由于 POSS 的加入,提高了涂膜的耐水性,这是因为化学性质更稳定的 Si-O 键部分在表面富集引起的,同时一定量 POSS 的加入也提高了乳液的稳定性。

徐楠等^[3]将八苯基 POSS 加入到丙烯酸粉末罩光清漆中,发现八苯基 POSS 的加入能一定程度上提高丙烯酸粉末清漆的抗冲击性;并认为这是由于 POSS 作为纳米粒子,具有增强增韧的作用。

张剑桥等^[4]采用半连续乳液聚合法制备了不同八乙烯基 POSS(OVS) 含量的丙烯酸酯共聚物乳液,并用 Si 核磁共振谱进行 POSS 结构的表征,然后对涂膜性能进行测试。发现随 POSS 含量的增加,涂膜的玻璃化转变温度,拉伸强度和耐水性显著提高,而断裂伸长率有一定下降。作者认为 POSS 刚性的笼型结构和微交联作用阻碍了分子的运动,提高玻璃化转变温度而降低了断裂伸长率。

Hean 等^[5]通过优选的活性稀释剂较好地克服了 POSS 在聚合过程中的相分离问题,使单官能团丙烯酸 POSS(MA-POSS) 与二甲基丙烯酸乙二醇酯(DEGDMA) 自由基共聚时含量达到 30% ($w, \%$)。这种 POSS 改性的丙烯酸共聚物虽然玻璃化温度有一定程度的降低,但当 POSS 添加量达到 30% 时,材料的表面能从 29mN/m 降低到 16 mN/m,从而为不用氟单体而降低丙烯酸涂层的低表面能开创了新思路。

3.2 在聚氨酯及其涂料方面的研究进展

张其荣等^[6]采用自制的单官能团 POSS(氨基丙基七甲基 POSS) 与 IPDI 等原料合成水性聚氨酯分散体,用透射电镜,扫描电镜等观察发现 POSS 颗粒能很好的分散在涂膜中;粒径分析发现乳液粒径变小,室温稳定性好;且进一步的性能分析表明,POSS 与聚氨酯通过化学键结合在一起,并提高了聚氨酯涂膜的硬度,耐水性和热稳定性。

田春蓉等^[7]采用两种不同的 POSS(八乙烯基 POSS 和八苯基 POSS) 对聚氨酯进行共混对比改性,发现两种不同的 POSS 在所用的聚氨酯体系中对黏度的影响不同,且加入少量的乙烯基

POSS 即可提升 PU 的拉伸强度和断裂伸长率;而八苯基 POSS 对 PU 的增强效果不明显。

周成飞等^[8]采用八乙烯基 POSS 与末端含有双键的 PU 进行紫外光固化,并用红外光谱等多种手段进行表征。研究结果表明,含 POSS 的聚氨酯复合材料有明显的相分离结构,加入 POSS 能明显提高弹性体的耐热性。

卢成渝等^[9]同样将八乙烯基 POSS(OVS) 和八苯基 POSS(OPS) 以共混的方式添加到 MDI 制得的聚氨酯弹性体中,发现一定量 POSS 的加入都能起到增强增韧的作用,同时也提高了弹性体的热稳定性。

Kim 等^[10]人将 POSS 与聚氨酯丙烯酸酯(PUA) 进行自由基共聚,发现 POSS 的加入增加了 PUA 的 T_g ,提高了 PUA 的热稳定性和尺寸稳定性;当 POSS 含量增加时,PUA 膜的弹性模量和热稳定性增加,且表面疏水性增加。但 POSS 含量更高时,由于 POSS 团聚导致 PUA 涂膜的力学性能下降。

Lai 等^[11]人通过溶胶-凝胶法将一个臂上带有两个羟基的单官能团 POSS 加入到异佛尔二异氰酸酯与羟基封端的聚丁二烯预聚物进行固化,然后通过 FT-IR, GPC 和 XRD 等手段进行表征,发现 POSS 已连接到杂化涂层中;并采用 EIS(电化学阻抗谱),盐雾试验等发现由于 POSS 改性的 PU 涂层有更致密的结构,涂在铝板上的这种涂层的耐腐蚀和屏蔽性能得到了提升。

Raftopoulos 等^[12]采用带活性羟基的 POSS 与 PU 反应制得预聚体,与丁二醇固化后进行表征发现:随 POSS 含量增加,杂化体系中的 POSS 趋向结晶;且少量 POSS 的引入,体系 T_g 明显升高;继续增加 POSS 含量, T_g 先是不变然后再升高;并认为因为这是由 POSS 粒子的增强作用和增塑作用相互制衡所引起的。

3.3 在环氧树脂及其涂料方面的研究进展

Matejka 等^[13-24]对各种单官能团 POSS 及多官能团 POSS 改性双酚 A 型环氧/聚醚胺体系的机理进行了详细研究。他们发现,对单官能团环氧来说,不同侧基的单官能团 POSS 的化学活性不同,与环氧体系的相容性也不同;并且在与环氧体系固化后都存在着聚合诱导相分离过程,

POSS 笼型结构有强烈的团聚倾向; 团聚的 POSS 纳米相起到物理交联的作用。通过对改性后的杂化体系的力学性能分析发现, POSS 对环氧/胺体系性能的影响是复杂的: POSS 的加入提高了聚合物链的自由体积, 但 POSS 笼型结构也限制了聚合物链段的运动, POSS 团聚后形成的纳米颗粒又起到物理交联的作用。因此 POSS 对环氧/胺体系的改性效果随加入 POSS 和加入工艺的不同而不同。

Elsa 等^[24]对 POSS 改性环氧体系的阻燃性方面进行了较为详细的研究。他们分别以化学接枝和物理共混的方式把两种单官能团环氧 POSS(侧基分别为异丁基和苯基)和八苯基 POSS 加入到双酚 A 型(DGEBA)环氧/芳香族胺(MDEA)体系中, 并对所得体系进行组织和热分析, 然后利用锥形量热器和按 UL94 标准对杂化体系的阻燃性能进行分析; 发现 POSS 能提高环氧体系的阻燃性能; 且八苯基 POSS 或侧基是苯基的单官能团 POSS 比异丁基单官能团 POSS 对杂化体系的阻燃性能提升更大; 此外, POSS 的含量变化对体系阻燃性能的影响不大。

3.4 在涂料其他方面的应用

鉴于 POSS 独特的结构, 有研究者^[25]以部分闭合的笼型 POSS 作为纳米填料在树脂基体中的分散剂, 使纳米粒子在基体达到了良好分散。这是因为部分闭合 POSS 的硅羟基与填料表面的羟基发生化学反应, 而 POSS 的有机部分增加了粒子在基体中的相容性。依据这一原理, Godnjavec 等^[27]采用七异丁基三硅羟基 POSS 这种新型的分散剂来对 TiO_2 进行分散, 并用 FT-IR, TGA, TEM, Zeta 电位等对颜料的分散进行表征。结果发现 TiO_2 表面包覆上 POSS 分散剂后, 粒子的平均粒径变小, 粒径分布相对单一; 且制得的涂膜透明性好, 耐 UV 老化性提高。此外, 国外有公司^[28]可以提供商品化的 POSS 分散剂, 并声称这种分散剂可以在粒子表面形成单层包覆, 且在 400°C 下依然稳定。

Jerman 等^[29]先是制得了同时带有胺基和异丁基的 POSS, 再与带有异氰酸酯官能团的有机硅单体反应制得带脲基和硅氧基 POSS(U2IO6POSS)前驱体, 然后与水反应并浸涂在 AA2024 铝板上; 并用核磁共振, FT-IR, XPS 等对

涂膜结构进行表征, 然后用电化学方法测定这种涂膜能显著降低基材的阳极电流密度, 但脲基的亲水性限制了这种涂膜的应用。Jerman 等^[30]也采用溶胶-凝胶法制得了同时带全氟基, 异丁基和脲基的 POSS 涂层并浸涂在 AA2024 铝板上, 这种涂层也展现了良好的防腐蚀性, 并同时具有疏水疏油性。

Rios 等^[31]人在对荷叶效应的分析基础上, 采用两层结构, 模仿荷叶的表面, 表层为 POSS 纳米结构材料, 制得了透明的超疏水涂层, 其静态接触角超 150° 。

4 结论与展望

综合来看, POSS 是一种纳米级的有机硅衍生物。当把一定量的 POSS 引入到涂料树脂体系后, 能增强树脂和涂料的力学性能; 而它所特有的硅氧键又赋予改性后涂料树脂良好的耐热性和阻燃性, 同时也能降低体系的表面能; 带有特定基团和结构的 POSS 又可作为涂料中填料的分散剂, 这些特点使得 POSS 能为传统树脂的改性及提升涂料性能提供新的机遇和思路。可以预见, 对于 POSS 的进一步开发将集中在 POSS 分子结构的可设计上, 这样能使 POSS 与树脂基体更好的相容, 从而发挥各自的性能。此外, POSS 单体的合成周期较长, 产率不高; 尽管国外已有商业公司提供相关的产品, 但价格颇高, 限制了其大规模应用。因此, 进一步开发相关低成本 POSS, 也应成为相关研究者努力的方向。

参考文献:

- [1] Cordes D B, Lickiss P D, Rataboul F. Recent development in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes [J]. *Chemistry Reviews*, 2010, 110: 2081—2173.
- [2] Richard M L, Mark F R. Polyhedral phenylsilsesquioxanes [J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 1073—1109.
- [3] Kuo S W, Chang F C. POSS related polymer nanocomposites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36: 1649—1696.
- [4] Feher F J, Budzichowski T A. New polyhedral oligosilsesquioxanes via the catalytic hydrogenation of aryl-containing silsesquioxanes [J]. *Journal of Organometal Chemistry*, 1989, 373(1): 153—163.
- [5] Zhang W, Fu B X, Seo Y, et al. Effect of methyl

- methacrylate/polyhedral oligomeric silsesquioxane random copolymers in compatibilization of polystyrene and poly (methy methacrylate) blends [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18) : 8029—8038.
- [6] Barry A J, Daudt W H, Domicone J J. Crystalline organosilsesquioxanes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77: 4248—4252.
- [7] Sprung M M, Guenther F O. The Partial Hydrolysis of Methyltriethoxysilane [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77: 3990—3996.
- [8] Choi J, Harcup J, Laine R M. Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123: 11420—11430.
- [9] Tamaki R, Choi J, Laine R M. A Polyimide nanocomposite from oct (aminoph-enyl) silsesquioxane [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15: 793—797.
- [10] Blanski R L, Phillips S H, Chaffee K. Preparation and properties of organic/ inorganic hybrid materials by blending polyhedral oligosilsesquioxanes into organic polymers [A]. In *Polymer Preprints: ACS*, San Francisco, 2000, 12: 585—586.
- [11] Haddad T S, Viers B D, Phillips S H. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) styrene macromers [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2002, 11: 115—164.
- [12] 张媛媛, 张雪芳, 张彩云, 等. MAP-POSS 改性丙烯酸酯/苯乙烯乳胶的合成与表征 [J]. *涂料工业*, 2010, 40(3) : 6—9.
Zhang Y Y, Zhang X F, Zhang C Y, *et al.* Synthesis and Characterization of MAP-POSS modified acrylate-styrene Latex [J]. *Paint&Coatings Industry*, 2010, 40(3) : 6—9.
- [13] 徐楠, 刘亚康. 丙烯酸粉末罩光清漆耐冲击性能的研究 [EB/OL]. [2005-05-27], [www. coatingol. com/news/uploadfile/2005527144558648. pdf](http://www.coatingol.com/news/uploadfile/2005527144558648.pdf).
Xun N, Liu Y K. Study on impact resistance of clear finish of acrylate powders [EB/OL]. [2005-05-27], [www. coatingol. com/news/uploadfile/2005527144558648. pdf](http://www.coatingol.com/news/uploadfile/2005527144558648.pdf)
- [14] 张剑桥, 李奇芳. 乙烯基 POSS-丙烯酸酯共聚乳液性能研究 [J]. *涂料工业*, 2007, 37(2) : 10—18.
Zhang J Q, Li Q F. Study on Properties of OVS-Acrylate Copolymeric Emulsion [J]. *Paint&Coatings Industry*, 2007, 37(2) : 10—18.
- [15] ILEAN A Z, MARIA J G, ROBERTO J. Surface energies of linear and cross-linked polymers based on isobornyl methacrylate and methacryl-heptaisobutyl POSS [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45: 325—331.
- [16] 张其荣, 杨正龙, 浦鸿汀, 等. POSS 掺杂改性聚氨酯水性分散体乳液的研究 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(10) : 1366—1370.
Zhang Q R, Yang Z L, Pu H T, *et al.* Study of POSS modified polyurethane aqueous dispersions emulsions [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2009, 37(10) : 1366—1370.
- [17] 田春蓉, 王建华, 孙杰等. 多面体低聚倍半硅氧烷改性 PU 的制备 [J]. *橡胶工业*, 2011, 58: 404—409.
Tian C R, Wang J H, Sun J, *et al.* Preparation of POSS modified polyurethane [J]. *Rubber Industry*, 2011, 58: 404—409.
- [18] 周成飞, 曹巍, 翟彤, 等. 辐射交联聚氨酯及其 POSS 复合材料的制备和表征 [J]. *聚氨酯工业*, 2011, 26(3) : 9—12.
Zhou C F, Cao W, Zhai T, *et al.* Preparation and characterization of radiation crosslinking polyurethane and its POSS-containing composites [J]. *Polyurethane Industry*, 2011, 26(3) : 9—12.
- [19] 卢成渝, 田春蓉, 王建华. POSS/PUE 纳米复合材料的制备和表征 [J]. *材料导报*, 2010, 24(5) : 111—114.
Lu C Y, Tian C R, Wang J H. Preparation and characterization of POSS/PUE nanocomposites [J]. *Materials Reviews*, 2010, 24(5) : 111—114.
- [20] Kim E H, Myoung S W, Jung Y G, *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxane-reinforced polyurethane acrylate [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64: 205—209.
- [21] Lai Y S, Tsai C W, Yang H W, *et al.* Structural and electrochemical properties of polyurethanes/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PU/POSS) hybrid coatings on aluminum alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 117: 91—98.
- [22] Raftopoulos K N, Pandis C, Apekis L, *et al.* Polyurethane-POSS hybrids; molecules dynamics studies [J]. *Polymer*, 2010, 51: 709—718.
- [23] Matejka L, Piotr M, Josef P. Effect of POSS on thermomechanical properties of epoxy-POSS nanocomposites [J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48: 260—274.
- [24] Adam S, Paul W, JIRI K, *et al.* Formation of nanostructures epoxy Networks containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) blocks [J], *Polymer*, 2007, 48: 3041—3058.

- [25] Elsa F, Jocelyne G, Jean F G, *et al.* Influence of POSS structure on the fire retardant properties of epoxy hybrid networks [J], *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 1728—1736.
- [26] Paul A W, Rahul M, Robert D C, *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxane trisilanols as dispersants for titanium oxide nanopowder [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108: 2503—2508.
- [27] Godnjavec J, Zhoj B, Veronovski N, *et al.* POSS as titanium dioxide surface modifier for transparent acrylic UV blocking hybrid coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(4): 654—659.
- [28] Hybrid-plastics POSS dispersants [EB/OL]. [2008-10-21], <http://www.hybridplastics.com/docs/dispers.htm>.
- [29] Ivan J, Angela S V, Matjaz K, *et al.* A structural and corrosion study of triethoxysilyl functionalized POSS Coatings on AA2024 alloy [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 5029—5037.
- [30] Ivan J, Boris O, Angela S V, *et al.* A structural and corrosion study of triethoxysilyl and perfluorooctyl functionalized polyhedral silsesquioxane nanocomposite films on AA2024 alloy [J]. *Thin Solid film*, 2010, 518: 2710—2721.
- [31] Rios P F, Dodiuk H, Kenig S, *et al.* Transparent ultra-hydrophobic surfaces [J]. *Journal of Adhesion Science Technology*, 2007, 21: 399—408.

(编辑: 段玉琴)