

特约专栏

硅树脂改良阻燃材料的新进展

吴 谦, 冯一峻, 裴勇兵, 肖文军, 吴连斌

(杭州师范大学 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 311121)

摘要: 硅树脂是一种主链为 Si-O-Si, 具有高度交联结构的热固性聚硅氧烷聚合物, 其独特的分子链结构使得硅树脂不仅是一种耐高低温、耐老化和耐氧化的材料, 同时也是一种无卤环保阻燃材料。硅树脂作为阻燃材料不仅可以提高高分子材料的热稳定性能和阻燃性能, 还不会影响高分子材料的可加工性和机械性能。硅树脂在燃烧过程中不会产生卤化氢等有毒气体, 因此作为一种高效无卤环保阻燃材料已日益得到科研人员的关注。阐述了近年来硅树脂阻燃剂国内外的发展概况, 着重介绍了硅树脂作为阻燃添加剂和阻燃涂层对高分子材料阻燃性能的影响规律及其阻燃机理。

关键词: 硅树脂; 阻燃添加剂; 阻燃涂层; 高分子材料; 阻燃机理

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2018)03-0185-05

Research Progress on Application of Silicone Resin in Flame Retardant Materials

WU Qian, FENG Yijun, PEI Yongbing, XIAO Wenjun, WU Lianbin

(Key Laboratory of Organosilicon Chemical and Material Technology, Ministry of Education,
Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China)

Abstract: Due to the main chain of Si-O-Si and the connection of special structure of organic groups on the silicon atoms, silicone resin is not only a kind of materials with high and low temperature resistance, aging resistance and oxidation resistance, but also a kind of halogen-free and environmental friendly flame retardant materials. Silicon resin as a flame retardant material not only can improve the thermal stability and flame retardant performance of polymer materials, but also does not affect the processing and mechanical properties of polymer materials. Silicon resin does not produce toxic gas such as hydrogen halide during the combustion process. Therefore, as an efficient halogen-free and environmental friendly flame retardant material, silicon resin has increasingly attracted the attention of researchers. This article reported the development of silicone resin flame retardants in recent years at home and abroad, and emphatically introduced the influence of silicone resin as flame retardant additives and flame retardant coatings on flame resistance performance and flame retardant mechanism of polymer materials.

Key words: silicone resin; flame retardant additives; flame retardant coating; polymer materials; flame retardant mechanism

1 硅树脂及其阻燃概述

硅树脂(Silicon resin, SiR)是一种以 Si-O-Si 结构为主链, 侧基(如甲基、苯基、乙烯基和羟基等等)与硅原子

收稿日期: 2018-02-28

基金项目: 国家重点研究计划项目子课题(2017YFB0307702); 浙江省基础公益研究计划项目(LGG18E030007); 留学回国人员(团队)在杭创业创新项目

第一作者: 吴 谦, 男, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 吴连斌, 男, 1976 年生, 副研究员, 硕士生导师,
Email: wulianbin@hznu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.03.04

成键构成的一种典型无机-有机杂化高分子材料^[1]。无机结构 Si-O-Si 中硅氧键键能高达 460 kJ/mol, 因此具有很好的耐高温性能^[2]。通过调节硅树脂聚合物主链中二官能(D)链接数, 可使硅树脂具有良好的弹性和韧性。除了耐高温性、弹性和韧性外, 硅树脂还具有优异的电绝缘性、耐候性、耐水性和耐磨性能^[3]。基于这些优良的性能, 硅树脂已广泛应用于机械制造、航空航天和电子电器制造工业^[4, 5]。

硅树脂是一种新型、无卤、防滴落和高效的环境友好型阻燃剂^[4]。硅树脂作为阻燃剂不仅可以在高分子材料生产时直接添加在高分子材料里面提高其阻燃性能,

还可以通过浸涂或者喷涂在成型的高分子材料表面形成阻燃涂层，提高高分子材料的阻燃性能。硅树脂作为阻燃剂添加在高分子材料中除了赋予其良好的阻燃性能外，还可以提高高分子材料的机械性能、改善其加工性能^[6]。本文主要介绍了近年来国内外硅树脂提高易燃材料阻燃性能的研究现状。

2 硅树脂阻燃机理

硅树脂中一般只含有碳、氢、氧和硅4种元素，因此其燃烧过程中会分解产生水、二氧化碳和二氧化硅。硅树脂在燃烧过程中产生的二氧化硅能够均匀地覆盖在可燃物表面形成一层硬质壳层，起到防止可燃物熔融滴落的效果^[7, 8]；同时该二氧化硅也是扩散屏蔽层，可以阻碍内部高分子材料在高温下热分解产生的汽化有机物扩散至燃烧区。二氧化硅壳层导热系数低，具有很好的隔热效果，能阻断燃烧过程中的热传递^[9]。硅树脂燃烧过程中产生的二氧化硅硬质壳层的多种效果共同作用可实现其对高分子材料的阻燃作用，这种阻燃作用是按凝聚态阻燃机理实现的。

3 硅树脂提升高分子材料的阻燃性能研究

硅树脂作为阻燃剂可被应用于聚碳酸酯(PC)，聚丙烯(PP)和聚氨酯(PU)等高分子材料的阻燃改性，通常以阻燃添加剂和阻燃涂层这两种形式来提高这些高分子材料的阻燃性能。

3.1 硅树脂阻燃添加剂提升高分子材料阻燃性能

硅树脂型阻燃添加剂制备方法简单，将硅树脂与基体材料共混即可制备高性能的阻燃复合材料。李晓俊等^[10]采用双辊塑炼机将硅树脂和PC熔融混炼制备阻燃SiR/PC复合材料，硅树脂质量分数为6%时，材料的极限氧指数(LOI)从28%提高到40.6%，阻燃等级由UL94 V-2级提高到V-0级。复合材料的介电强度随硅树脂量的增加而有所增大，而其表面电阻率、体积电阻率随硅树脂含量增加变化不大，这主要是由于硅树脂既有优良的电绝缘性又与PC有很好的相容性所致。由于硅树脂与PC间良好的相容性，硅树脂的加入不仅不损害PC的力学强度，反而还可有效提高PC的缺口冲击强度、拉伸屈服强度及拉伸断裂强度等。

周文君等^[10]通过水解缩合法制备了甲基苯基硅树脂，以其作为阻燃剂用以提高PC的阻燃性能，发现不同工艺合成的甲基苯基硅树脂由于其热稳定性能的不同对提高PC阻燃性能有较大差别，故认为硅树脂热稳定性是体系在燃烧过程中成炭阻燃的关键因素。硅树脂本身的热稳定性越好，与PC复合后燃烧时成炭率就越高，PC

的阻燃性能也就越好。研究表明最优工艺条件是反应时间为2 h，反应温度为80 °C，催化剂量为5 g，封端时间为45 min，在此条件下制备的硅树脂在PC中添加5%时，PC的LOI由26.0%提高到34.0%。

Cai等^[11]将KH560和二甲基甲氧基硅烷水解缩合制备了超支化的硅树脂，反应过程如图1所示。将超支化硅树脂和MQ硅树脂加入到环氧树脂中，环氧树脂复合材料的阻燃性能提高。当超支化硅树脂的质量分数为10%时，复合材料的LOI随着MQ硅树脂含量的增加而逐渐提高；当MQ硅树脂质量分数为1%时，环氧复合材料的阻燃性能最好。在燃烧后的环氧树脂表面观察到一层较光滑紧密的碳层结构，研究表明这层碳结构有更高的LOI，可以阻止热量传递到内部，从而抑制材料内部的进一步燃烧和热分解；这种紧密的碳层结构还能很好地保护环氧树脂熔融滴落。

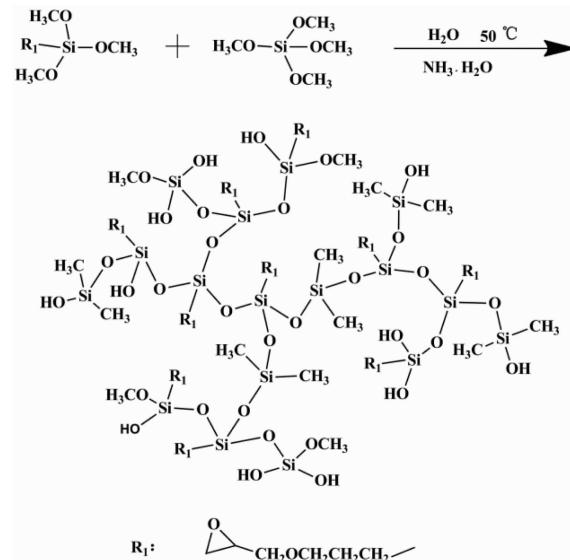
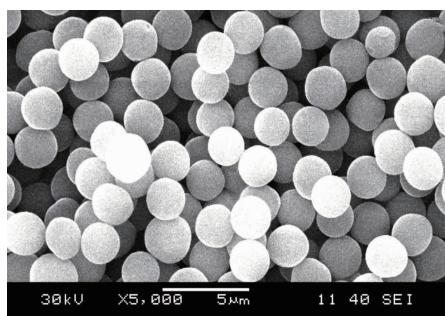


图1 超支化硅树脂合成示意图^[11]

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of organic silicon resin by hydrolysis and condensation^[11]

硅树脂除了直接添加到高分子材料中提高其阻燃性能外，还可以与其他阻燃添加剂协同作用提高高分子材料的阻燃性能。袁翠等^[12]制备了微米苯基硅树脂微球(PPSQ)(如图2)，并将微米PPSQ和膨胀型阻燃剂密胺焦磷酸盐(MPP)、季戊四醇(PER)加入PP中，通过锥形量热和热重分析发现微米PPSQ、MPP和PER对PP的阻燃具有协同作用。当微米PPSQ加入量达到8%时，复合材料的热稳定性明显提升，T₁₀比纯PP升高50 °C，T₅₀升高40 °C，最终残炭量最大达13.43%。金小苟等^[13]以氢氧化镁(MH)、氢氧化铝(ATH)和硅树脂为阻燃填料制备了高性能无卤少烟阻燃电缆料。在MH、ATH和硅树

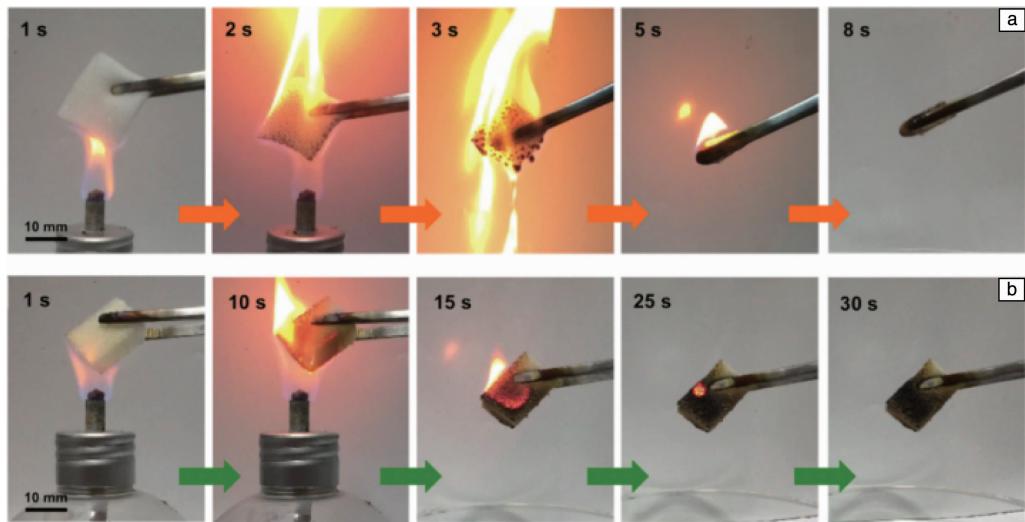
图2 微米苯基硅树脂微球(PPSQ)的SEM照片^[12]Fig. 2 SEM image of PPSQ^[12]

脂三者总的添加量不变的前提下, 改变其中硅树脂的含量, 发现电缆的LOI随着硅树脂含量的增加而增加。研究发现, 硅树脂的加入改善了无机阻燃剂在基体中的分散性, 同时在燃烧时促进玻璃态无机隔氧膜的形成, 可以有效地提高共混物的阻燃性能。王瑜润等^[14]制备了不同苯基含量的硅树脂并研究其对PC阻燃性能的影响, 研究结果表明当苯基含量为90%时复合材料的阻燃性能最好; 当添加的硅树脂的质量分数为5%时, 复合材料的LOI由纯PC的27.0%提高到34.5%。当苯基含量升高时, 复合材料的阻燃性能提高, 故认为苯基含量在一定范围内越高, 越有利于硅树脂与PC互溶, 且硅树脂在PC中分散性好, 更有利于促进阻燃效果的提高。然而, 如果苯基含量超过这一限值(如苯基含量为100%), 苯基将会引起硅树脂空间位阻增大, 使得硅树脂在PC中分散性较差, 容易团聚, 从而使复合材料阻燃性能降低。此

外, 研究表明硅树脂D型结构和T结构的比值对其阻燃性能有较大影响, 在比值为1/3左右时其阻燃性能最好。

3.2 硅树脂阻燃涂层提升高分子材料阻燃性能

硅树脂除了可以作为阻燃添加剂直接添加在高分子材料中提高其阻燃性能外, 还可以作为阻燃涂层浸涂或喷涂在高分子材料表面提高其阻燃性能。Wu等^[15]以氯硅烷为原料合成了R/Si值(有机官能团与Si原子之比)分别为1.4, 1.2和1.0的硅树脂, 并将其浸涂在PU泡沫表面, 研究结果表明泡沫材料的力学性能和热稳定性得到了极大的增强, 而且没有显著的微观结构和形态改变。当浸涂在泡沫材料表面的这3种硅树脂的质量相同时, 泡沫复合材料的阻燃性能随R/Si值的减小而增加; 当R/Si值分别为1.4, 1.2和1.0的硅树脂量是泡沫本身质量的4.8倍时, 泡沫复合材料的LOI分别由14.6%上升至26.2%, 28.1%和28.8%, 热释放速率峰值分别降低44.1%, 52.3%和67.9%。纯PU泡沫和浸涂硅树脂后的泡沫复合材料的燃烧过程如图3所示, 其中纯PU泡沫燃烧过程如图3a, 点火1 s后迅速燃烧并伴随大量熔融滴落物, 8 s后完全燃烧; 浸涂硅树脂的泡沫复合材料燃烧过程如图3b所示, 点火10 s左右火焰逐渐熄灭, 30 s后完全自熄, 整个燃烧过程中没有熔融滴落物产生。通过对阻燃机理的研究发现, 浸涂在泡沫表面的硅橡胶在高温下转变为致密的多孔纳米二氧化硅层, 该层具有很好的屏障效应, 不仅可以阻断热传递, 还可以保护泡沫材料的形状和内部结构。

图3 燃烧过程中不同时刻的照片: (a) 纯PU泡沫和(b) 硅树脂改性后的泡沫复合材料^[15]Fig. 3 Images of the combustion process recorded at different time: (a) pure PU foam and (b) SiR modified PU foam composites^[15]

虽然纯硅树脂可以通过浸涂在高分子泡沫材料表面作为阻燃涂层使其阻燃性能大幅度提高, 但是其用量很

大, 当涂层质量是泡沫材料本身质量的480%时才具有良好的阻燃效果。因此在硅树脂用作阻燃涂层时, 如何

通过降低其用量来提高高分子材料的阻燃性能具有很大的应用价值。Tang 等^[16]将硅树脂、石墨烯和含氟偶联剂依次浸涂在 PU 泡沫表面制备了多层结构(SGF)阻燃涂层，其中硅树脂含量为泡沫本身质量的 200%，石墨烯含量为泡沫本身质量的 10%。SGF 涂层很好地提高 PU 泡沫阻燃性能，泡沫复合材料(PU-SGF)的垂直燃烧如图 4a 所示，锥形量热仪测试残余物照片如图 4b 所示，纯 PU 没有任何残余物产生，热释放速率峰值高达 $202 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ ，而 PU-SGF 的残留物能够很好地保持块状结构，热释放速率峰值仅为 $44 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。硅树脂与氧化石墨烯实现了协同阻燃的效果，极少量的氧化石墨烯的引入即可大大降低

硅树脂的用量。研究结果表明，硅树脂和石墨烯协同阻燃机理为，在燃烧时氧化石墨烯在高温下转变为石墨烯，同时产生水和二氧化碳气体隔绝氧气进入内部，内部硅树脂分解产生的二氧化硅会向石墨烯表面迁移保护石墨烯在高温下不被氧化，在二者的相互作用下硅树脂/石墨烯层具有更高的阻燃效率，SGF 涂层阻燃机理如图 4c 所示。这种多层结构的阻燃涂层还可应用于木材、棉布和块状聚合物中来提高其阻燃性能，此外还发现硅树脂/石墨烯在高温或者遇到火焰时不导电，但是氧化石墨烯被还原即可具有非常优异的导电性，利用这种电阻变化可以实现对高温和火焰的报警。

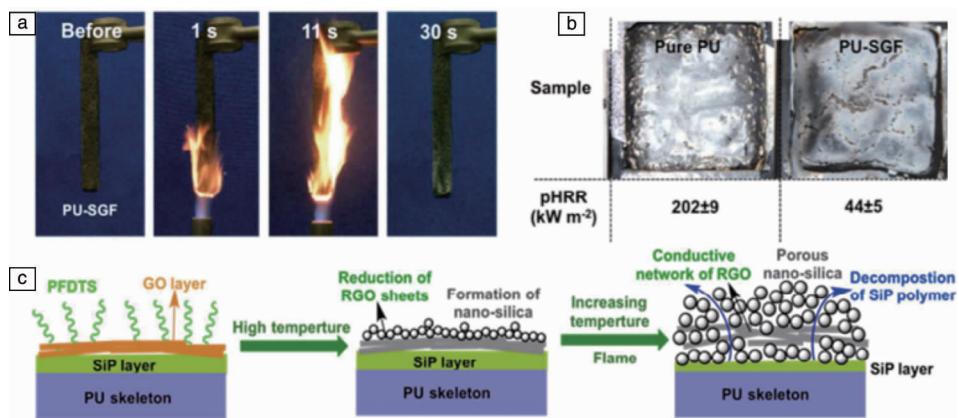


图 4 PU-SGF 垂直燃烧照片(a)，纯 PU 和 PU-SGF 锥形量热仪测试后残余物照片(b)，硅树脂和石墨烯协同阻燃机理示意图(c)^[16]

Fig. 4 Vertical combustion diagram (UL94) of PU-SGF (a), photographs of pure PU and PU-SGF char after cone calorimetry testing (b), mechanism schematic of synergistic flame retardancy between silicone and multilayered GO on the PU skeleton (c)^[16]

4 结语

硅树脂作为一种高效、低烟、无毒和防滴落的新型阻燃剂，既可作为阻燃添加剂也可作为阻燃涂层，无论是作为添加剂还是涂层都可以在提高高分子材料阻燃性能的同时几乎不改变高分子材料的机械性能；硅树脂还可与其他阻燃剂协同作用提高高分子材料的阻燃性能。作为阻燃剂和阻燃涂层时，硅树脂的阻燃效率与其结构有很大关系，因此在今后的研究中可以从分子结构设计的角度出发，制备阻燃效率更高的硅树脂阻燃剂。虽然由于硅树脂较高昂的价格使得其在国内外报道较少，但是其绿色环保的阻燃特性使其在以后发展中具有很大的潜力。

参考文献 References

- [1] Luo Yunjun(罗运军). *Organic Silicone Resin and Its Applications* (有机硅树脂及其应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] Lai Guoqiao(来国桥). *Organic Silicon Chemistry and Technology*(有机硅化学与工艺)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [3] Feng Shengyu(冯圣玉), Zhang Jie(张洁), Li Meijiang(李美江), et al. *Organosilicon Polymer and Its Application* (有机硅高分子及其应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [4] Zhang Min(张敏), Li Rugang(李如刚). *Silicone Material*(有机硅材料)[J], 2009, 23(1): 51–54.
- [5] Wang Tianqiang(吴宏博), Yan Ning(丁新静), Yan Ning(于敬晖), et al. *Cellulose Composites*(纤维素复合材料)[J], 2006, 23(5): 55–59.
- [6] Li Yonghua(李永华), Zeng Xingrong(曾莘荣), Zhao Jianqing(赵建青), et al. *Synthetic Materials Aging and Application*(合成材料老化与应用)[J], 2002, 31(4): 1–4.
- [7] Benrashid R, Nelson G L. Flammability Improvement of Polyurethanes by Incorporation of a Silicone Moiety into the Structure of Block Copolymers [M]//Fire and Polymers II. 1995: 217–235.
- [8] Brossard J H, Cloutier M, Roy L, et al. *Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*[J], 1996, 81(11): 3923–3929.
- [9] Hsieh F Y. *Fire & Materials* [J], 1998, 22(2): 69–76.
- [10] Li Xiaojun(李晓俊), Liu Xiaolan(刘小兰), Liu Xianzeng(刘宪增), et al. *Engineering Plastics Application*(工程塑料应用)[J], 2005, 33(2): 16–18.

- [11] Jia P, Liu H, Liu Q, et al. *Polymer Degradation & Stability* [J], 2016, 134: 144–150.
- [12] Yuan Cui(袁翠), Wang Xinlong(王新龙). *Polymeric Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程) [J], 2011, 27 (10): 54–57.
- [13] Jin Xiaoxun(金小荀), Wang Xinlong(王新龙). *Plastics* (塑料) [J], 2012, 41: 67–69.
- [14] Wang Yurun(王瑜润), Liu Shumei(刘述梅), Ye Hua(叶华),
- [15] Wu Q, Zhang Q, Zhao L, et al. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2017, 336: 222–231.
- [16] Wu Q, Gong L X, Li Y, et al. *ACS Nano* [J], 2017, 17(9): 4647–4656.

(编辑 吴锐惠琼)

**专栏特约编辑徐利文**

徐利文: 男, 1976年生, 博士, 研究员, 杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室执行主任, 兼材料与化学化工学院副院长, 中国科学院、浙江大学、陕西师范大学等院校兼职博士生导师, 中国化学会均相催化专业委员会委员。被遴选为浙江省高校中青年学科带头人, 浙江省自然科学基金委杰出青年基金获得者, 杭州师范大学学术委员会委员, 杭州市“131”人才(重点资助层次)、浙江省“151”人才(第一层次)、省“百人计划”入选者。长期从事有机硅化学及材料、均相催化化学、手性合成与催化新材料(包括选择性反应新体系)的研究, 在手性配体的设计与合成、新型功能化硅烷的合成新方法、功能化硅烷/含硅聚合物在催化化学领域的应用等方面取得一系列成果, 实现了催化剂的高效化、高化学/立体选择化

特约撰稿人李 泽

和绿色廉价化。先后主持国家自然科学基金项目6项, 以及包括省杰青和省重点项目在内的各类项目近10项。至今已在*Chem Soc Rev*, *Angew Chem Int Ed*, *J Am Chem Soc*等学术期刊发表170余篇SCI学术论文, 并被他人引用4000余次(H指数33)。先后获得省部级科技进步奖3项(自然科学类, 其中排名第一的2项), 杭州市科技进步奖1项(排名第一), 2014年获得国际学术奖励“Thieme Chemistry Journal Award”奖。

李 泽: 男, 1973年生, 博士, 助理研究员。2008年于日本国立北陆先端科学技术大学院大学获博士学位, 并于2008~2009年和2009~2011年分别在日本国立北陆先端科学技术大学院大学和日本国立群马大学做博士后研究。主要从事新型结构聚硅氧烷合成与应用研究。主持教育部留学回国人员

特约撰稿人汤龙程

科研启动基金项目、浙江省教育厅科研项目、高层次留学回国人员(团队)在杭创业创新项目等科研项目, 并作为主要研究人员参与多项企业委托研究项目。在*Polymer Chemistry*, *Reactive & Functional Polymers* 和 *Journal of Sol-gel Science and Technology* 等期刊发表论文20余篇, 获得专利授权10余项。

汤龙程: 男, 1980年生, 博士, 副研究员。中国复合材料学会会员、中国复合材料学会-微纳米复合材料专业委员会委员。主要从事聚合物基纳米复合材料的基础理论研究和应用研究。先后主持和参与了国家自然科学基金项目、军工预研项目、浙江省重大科技专项、浙江省省级重点企业研究院青年科学家培养计划项目等20余项。已在*ACS Nano*, *Journal of Materials Chemistry A*, *Carbon*, *Chemical*

特约撰稿人张飞豹

Engineering Journal, *Journal of Hazardous Materials*, *Composites Science and Technology* 等SCI杂志上发表学术论文40余篇, 其中一篇论文获得2017年度*Composites Part A*高被引论文奖(*2017 Most Highly Cited Paper Award*), 共有3篇论文连续多年(2013~2017年)

入选ISI-ESI高被引论文(前1%)。已申请国际专利和中国专利20余项, 其中已授权10余项。2013年入选“浙江省青年科学家培养计划”第一批签约人选, 2014年入选浙江省“151”人才工程(第三层次), 2017年入选杭州市“131”中青年人才计划(第二层次)。

张飞豹: 男, 1976年生, 博士。2007年于兰州大学获分析化学博士学位, 2015~2016年任日本广岛大学工学部助理教授, 现任杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室助理研究

特约撰稿人吴连斌

员。主要研究方向: 有机硅功能材料的结构和性能研究, 有机光电功能材料的设计、合成及器件构筑研究等。在具有较高影响力的国际期刊上发表论文30余篇, 先后主持了10余项省部级及各类科技或企业合作项目, 获得专利授权5项。

吴连斌: 男, 1976年生, 博士, 副研究员。2010年于浙江大学获博士学位, 现任杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室副研究员、实验室副主任。主要从事硅树脂及硅基纳米复合材料的研究工作。先后主持、承担国家“863”计划、国防科工局军品配套科研项目、浙江省自然科学基金、浙江省国际合作项目等项目20余项, 分别在*J hazard Material*, *Carbon*, *J Sol-Gel Sci Technol*, *Composites Science and Technology* 等学术刊物上发表论文20余篇, 获授权



特约撰稿人李美江

国家发明专利 10 余项。浙江省第一批青年科学家培养计划人员，浙江省“新世纪 151 人才工程”培养人员(第三层次)，

特约撰稿人王华兰

杭州市“新世纪 131 优秀中青年人才培养计划”培养人员(第二层次)。

李美江：男，1972 年生，博士，副教授。主

要从事有机硅化学和有机硅材料研究，研究方向主要有：磷、硼元素改性有机硅树脂，环氧改性有机硅树脂，无溶剂加成型有机硅浸渍漆，硅系阻燃聚烯烃，甲基苯基高性能有机硅材料等。作为主要的参加者和完成人，先后参与了军品协作配套科研项目、“863”项目、国家自然科学基金及省科技计划项目 10 余项。在国内外重要的学术期刊发表论文

30 余篇，获授权发明专利 25 项。参加编写了《有机硅产品合成工艺及应用》、《有机硅化学与工艺》、《有机硅高分子及其应用》及《含硅聚合物-合成与应用》。

王华兰：女，1982 年生，博士，助理研究员。2011 年于南京理工大学获博士学位，浙江大学访问学者，现任杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室助理研究员。中国化学会员，美

国化学会员。主要从事有机-无机杂化材料、有机硅功能材料、电化学储能方面的研究。获得江苏省科学技术一等奖 1 项。主持国家自然科学基金青年基金项目 1 项、浙江省自然科学基金青年基金项目 1 项，参与省部级、国家级项目 5 项，发表论文 20 余篇，获得专利授权 4 项。