

含倍半硅氧烷的杂化聚合物

卢婷利, 梁国正, 官兆合, 任鹏刚, 张增平

(西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要:从杂化材料的形成方式,说明含倍半硅氧烷类杂化材料是基于化学键合作用形成的分子内杂化体系,是一类新型高性能的有机-无机杂化材料。介绍了倍半硅氧烷的结构、合成方法及性能特点,重点阐述了多面齐聚倍半硅氧烷类杂化聚合物的性能特点及其发展趋势。

关键词:有机-无机杂化; 倍半硅氧烷; POSS 聚合物

前言

材料技术的核心在于新材料的研制与传统材料性能的提高^[1]。有机高分子材料发展至今,其应用已涉及到人类生活的各个方面。尽管与金属和陶瓷类材料相比,聚合物材料具有良好的加工工艺性和相对低的成本,但由于其自身固有的低模量、低稳定性,单一高分子材料的应用受到了一定程度的限制^[2,3]。无机材料具有高强度、性能稳定及使用寿命长的优点,但同时存在脆性大、加工成型困难、成本高的缺点^[4]。单一的有机高分子或无机材料都很难集耐高温、加工性与强度于一体,因此必须将有机材料与无机材料进行有效地复合,发挥二者的优势,以达到性能互补、提高材料总体性能的目的。

有机-无机杂化材料是近年来发展起来的一种新型复合材料^[5],它将无机化学与高分子学科中的加聚、缩聚等化学反应巧妙地结合,使所形成的杂化材料具备单纯有机物或无机物所不具备的性能,其性能介于传统的有机材料(如高分子)与无机材料(如陶瓷)之间,具有有机材料优良的加工性、韧性与低成本,同时保留无机材料耐热、耐氧化与优异的力学性能^[6,7],目前已成为制备高性能及功能材料的重要手段^[8]。

倍半硅氧烷(Silsesquioxane)是指分子结构为 $\text{RSiO}_{3/2}$ (分子中 $\text{O}:\text{Si}=3:2$) 的有机硅化合物^[9],分子中的 R 可以为 H、烷基、亚烷基、芳基、亚芳基或这些基团的取代基。POSS 是此类化合物中最先发展和研究应用最多的一种^[10],是英文“Polyhedral oligomeric silsesquioxane”一词的缩写,中文应为“多面齐聚倍半硅氧烷”。以 POSS 为核心来制备杂化材料^[11],以其独特的制备方法和形成杂化材料性能优异等特点,引起了人们极大的兴趣。日本、美国和俄罗斯等发达国家对此类杂化材料进行了大量的研究,有关 POSS 的专利和出版物的数量随年代的发展呈急剧上升趋势,而我国在此方面的研究涉及较少。本文就 POSS 类杂化材料的结构、合成及性能特点作一概述。

1 几种主要的有机-无机杂化材料

图 1 是几种不同种类杂化材料的形态示意。溶胶-凝胶网络杂化材料,是将烷氧金属或金属盐

作者简介:卢婷利(1970—),女,西北工业大学在读博士,主要进行有机-无机分子杂化材料的研究。

等前驱物水解后再缩聚成溶胶, 后经加热或将溶剂除去, 使溶胶转化为网状结构的氧化物凝胶^[12~14]。溶胶-凝胶法可以得到纯度较高的产品, 但反应周期较长, 成本相对较高。有机-无机共混体系, 是有机材料与无机材料以物理混杂方式形成的, 二者之间的作用力较弱, 存在着界面效应, 又由于无机与有机之间的相容性较差, 该法形成杂化材料种类有限。粘土纳米复合材料, 是将单体或齐聚物插入到层状结构硅酸盐的片层间, 利用聚合反应的放热效应破坏硅酸盐的片状叠层结构, 从而将微米尺度的硅酸盐原始颗粒剥离成纳米尺度的片层单元, 并使其均匀分散于聚合物基体中, 实现聚合物和硅酸盐片层在纳米尺寸上的复合^[15, 16]。POSS 纳米复合材料是最新发展起来的一种高性能有机-无机杂化材料, 它以 POSS 为无机成分, 无机相与有机相间通过强的化学键结合, 不存在无机粒子的团聚和两相界面结合力弱的问题, 从而提高聚合物的耐热性、氧气渗透性和硬度^[11]。POSS 杂化材料的综合性能优异, 制备方法简便灵活, 易于进行分子结构的设计, 且可用原树脂的加工工艺进行加工处理。

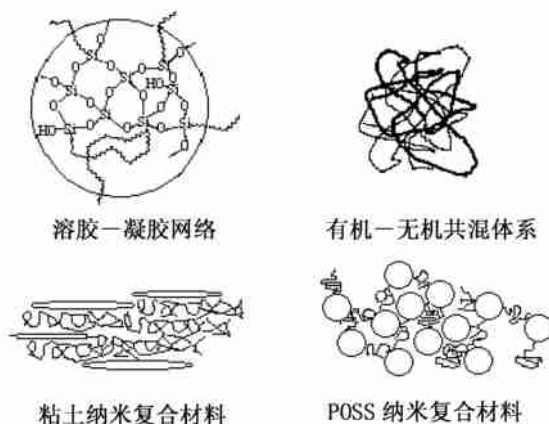


图 1 几种不同形式的杂化材料

Figure 1 Schematic representations of different hybrid materials

2 POSS 的合成及其结构

2.1 POSS 的合成

POSS 是由三官能硅烷^[17~19]、硅醇^[20, 21]或硅氧烷^[22]水解而成, 其中具有应用价值的是不完全水解所形成的笼形产物^[23, 24], 如图 2 所示。

以三官能硅烷 RSiCl_3 为例, 其有机基团 R 可以是含有 1~20 个碳原子的有机基团^[23], 但由于受有机硅单体的限制, 并考虑到所形成材料的性能, 环己基三氯硅烷是最具有价值的一种。水解所形成的产物均具有由 Si-O 组成无机框架、分子结构为 $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ 的多面体结构。据有关文献报道^[18], 这三种不同结构的倍半硅氧烷的溶解性不同, 产物 c 不溶于吡啶, 而 a 与 b 在氯仿中的溶解性差别较大, 故可用萃取法将它们分开。

含三个醇羟基的倍半硅氧烷 $\text{POSS}-(\text{OH})_3$ (a) 与两个醇羟基 $\text{POSS}-(\text{OH})_2$ (b), 反应性很强, 可进行多种反应来形成所需要的官能性 POSS 单体。例如, 它们可与有机三官能团硅烷反应, 形成带有不同官能团的、可进行接枝或聚合反应的倍半硅氧烷单体。而对于不同通过上述反应得到的官能性单体, 则可通过功能性 POSS 单体间的官能团的相互转换而得到^[25]。图 3 是 $\text{POSS}-(\text{OH})_3$ 与三

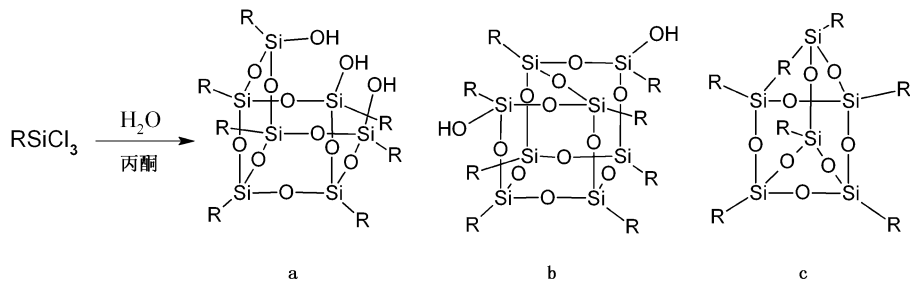


图 2 环己基三氯硅烷水解反应合成 POSS ($\text{R} = \text{c-cyclohexyl}$)

Figure 2 POSS products from the hydrolysis of cyclohexyltrichlorosilane ($\text{R} = \text{c-cyclohexyl}$)

乙氧基硅烷 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiR}']$ 反应形成带有反应性基团 POSS 单体的示意图,其中反应性基团 R' 可为氢化物、氯化物、腈、胺、异氰酸酯、环氧化物、烯烃、苯乙烯基、丙烯酸酯、酰氯等基团。

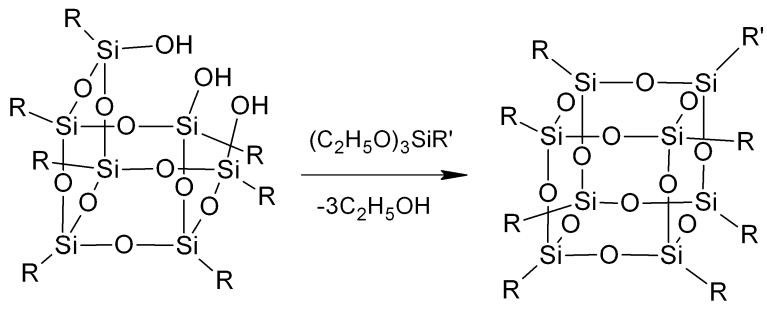


图 3 功能性单体合成反应示意图 (R 为非反应性基团, R' 为反应性基团)

Figure 3 Synthesis of functional POSS reagents (R = non-reactive functionality group, R' = functional group)

2.2 POSS 的结构特点^[26~29]

POSS 是以 Si-O 为无机核心,无机内核赋予杂花材料良好的耐热及机械性能,外围有机基团则改善 POSS 和聚合物之间的相容性,反应性基团可实现倍半硅氧烷与聚合物之间的化学键合作用。为了使所形成的杂化材料具有良好的加工工艺性,必须避免形成交联结构,所以在 POSS 分子中一般只含有一个反应性的基团,如图 4 所示,其结构特点如下:

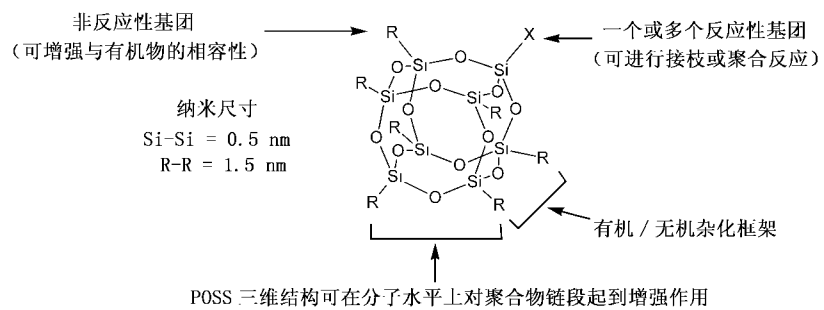


图 4 POSS 分子结构剖析图

Figure 4 Anatomy of a single POSS molecular structure

(1)分子内杂化结构 POSS 是一杂化结构,其分子结构为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$,介于二氧化硅(SiO_2)与硅树脂(R_2SiO)之间,具有 Si-O 纳米结构的六面体无机框架核心,外围由有机基团所包围,所以 POSS

分子本身就是一个分子水平上的有机-无机分子内杂化体系。

(2) 纳米尺寸效应^[30] POSS 本身是一种具有纳米尺寸的化合物, 在其六面体结构中, Si-Si 原子之间的距离为 0.5 nm, Si 原子上所带的有机基团的距离为 1.5 nm。

(3) 结构可设计性 位于六面体角上的 Si 原子均可通过化学反应带上各种反应性或非反应性的基团, 赋予其反应性与功能性, 从而形成所需要的不同性能的 POSS 单体。

(4) 良好的溶解性 一般地, POSS 单体可溶于普通的有机溶剂如四氢呋喃、甲苯与氯仿中, 却不溶于丙酮、己烷、环己烷、醚、CCl₄、MIBK(甲基异丁基甲酮)及异丁醚中。

(5) 高的热稳定性 POSS 具有很好的热稳定性, 对苯基 POSS 的研究表明, 在空气中加热速度为 10~20℃/min, 其开始分解温度为 480~500℃, 且在 550℃时失重为 5%。甲基 POSS 的开始分解温度低于苯基 POSS, 当加热速度为 5℃/min, 它在空气中分解温度为 400℃, 而在 N₂ 中开始分解温度为 660℃, 在 900℃热失重仅为 7%。

(6) 高反应性 功能性 POSS 可在熔融状态下与有机化合物或高分子进行共混, 也可通过自由基聚合、缩聚聚合以及开环聚合等方法引入到聚合物中去, 形成有机/无机杂化聚合物, 并可显著提高基体材料的性能。

3 POSS 基杂化材料的性能

3.1 热塑性

POSS 基聚合物杂化材料可由多功能性 POSS 前聚体得到^[31], 所形成的聚合物具有高度交联结构, 倾向于热固性树脂, 故难于加工。单官能团 POSS, 如 POSS-硅醇^[32]、POSS-丙烯酸酯^[33]、POSS-苯乙烯^[34]、POSS-降冰片二烯^[35]等分别加入到聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚降冰片二烯等聚合物中, 结果表明, 单官能团 POSS 杂化聚合物均表现为热塑性, 且可用普通的热塑性树脂的工艺进行加工。

3.2 提高基体材料的使用温度

POSS 分子具有特殊的笼状结构, 且分子量与分子尺寸均较一般的无机填料大, 因而 POSS 分子可以很好地控制聚合物分子的链运动, 从而大大提高材料的使用温度, 其使用温度几乎高于所有热塑性和热固性聚合物^[36]。对苯乙烯-POSS (R=cyclohexyl-) 的性能研究表明^[32], 杂化材料的 T_g (396℃) 与 T_d (445℃) 分别高于聚(4-甲基苯乙烯)的 T_g (116℃) 与 T_d (388℃)。作者还对 POSS 的含量进行了研究, 当 POSS 单体含量为 1% 时, 所形成的杂化材料的 T_g 与 T_d 的值较低 ($T_g=112℃$, $T_d=378℃$), 而当 POSS 单体的量增加到 9% 时, 杂化聚合物表现为高的 T_g (132℃) 与 T_d (402℃), 同样高于聚(4-甲基苯乙烯)的温度数值。以此表明, 杂化材料的 T_g 与 T_d 的值随 POSS 的摩尔含量的增大而升高。

对于 MA-POSS 杂化共聚物的研究, 也得到了同样的结果^[31]。MA-POSS (R=cyclohexyl-) 共聚物具有很高的热稳定性, 在 DSC (差示扫描量热仪) 或 DTMA (动态热机械分析) 的曲线上, 从 0~400℃ 范围内, 未出现玻璃或熔融转变温度, 且杂化聚合物在 389℃ 才开始分解, PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯) 在 200℃ 以上就开始分解, POSS 的加入使 T_d 升高了 188℃。

3.3 降低热固性树脂的交联密度

Lee 等^[37, 38]将单官能度的 EP-POSS 单体加入到两种环氧树脂体系(DGEBA 与 BDGE)中, 二者的摩尔比例为 9/1。研究表明, 杂化树脂的 T_g 随 POSS 重量分数的增加而升高, 而树脂体系的交联密

度没有增加反而降低,这是由于 POSS 笼状结构在树脂中的体积比例升高较快的缘故。

POSS 单体可加入到许多热固性树脂基体中,如环氧树脂、酚醛树脂、乙烯基树脂等。研究发现,单官能性的 POSS 与二官能度及多官能度的 POSS 均可加入到热固性树脂中去。将单官能度 POSS 加入到树脂中,由于不产生交联反应,且 POSS 大体积,从而降低树脂的交联密度。当多官能度 POSS 加入到树脂中时,POSS 单体上的多个反应性基团就会与树脂发生反应,从而形成以 POSS 为中心的新的交联网络。

3.4 提高基体的机械性能^[39]

POSS 的加入可显著提高基体的模量与硬度,同时保持原基体材料的应力应变性能。又由于 POSS 的纳米尺寸结构,故可以保持原树脂的加工性。另外,POSS 加入到聚合物中去,还会提高基体材料的耐氧化稳定性、降低可燃性,提高材料的气体渗透性^[40]。POSS 类杂化材料还具有优良的电性能,广泛用作集成电路板的介电夹层材料^[41]。

4 结束语

有机-无机杂化材料既可充分发挥无机材料优异的力学性能、高耐热性,又具有有机材料柔韧性好、强度高的特点,是目前材料的一个研究发展方向。以 POSS 为中间体可以方便地制备出不同结构和功能的聚合物纳米复合材料,目前这一领域的研究已经逐渐从结构材料转向功能材料(如催化、导电材料等),对 POSS 材料的研究还有很大的潜力。目前我国在这方面开展的研究工作较少,只有中科院化学研究所和华东理工大学进行了相关的研究工作,而国外对 POSS 杂化材料的研究还没有涉及到应用。作者认为,POSS 材料的制备技术关键在于三官能倍半硅氧烷 POSS-(OH)₃ 单体的合成,而如何有效地控制水解反应及开发新的合成路线,研究材料结构与性能的关系,则是 POSS 材料的制备的技术关键。相信在不远的将来,以廉价的硅化合物为原料制备的以 POSS 为核心的杂化聚合物复合材料将成为一类新型材料。

参考文献:

- [1] 冯端,师昌绪,刘治国,主编.材料科学导论,北京:化学工业出版社,2002,5.
- [2] Ochi M, Takahashi R. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39(13): 1071~1084.
- [3] Jiwon C, Jason H, Albert F Y, et al. J Am Chem Soc, 2001, 123(46): 11420~11430.
- [4] 殷敬华,莫志深,主编.现代高分子物理学(上册).北京:科学出版社,2001,282~297.
- [5] Judeinstein P. J Mater Chem, 1996, 6(4): 511~515.
- [6] Mark J E, Lee Y C, Bianconi (eds) P A. Hybrid Organic-inorganic Composites, ACS Symp. Ser. No. 585, American Chemical Society, Washington, DC, 1995.
- [7] Jang J, Bae J, Kang D. J Appl Polym Sci, 2002, 82(8): 2310~2318.
- [8] Peter G. Advanced Engineering Materials, 2000, 2(6): 339~348.
- [9] Baney R H, Itoh M, Sakakibara A, et al. Silsesquioxanes Chem Rev, 1995, 95(5): 1409~1430.
- [10] Fu B X, Yang L, Somani R H, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Physics, 2001, 39(22): 2727~2739.
- [11] Tunney, Scott E, Rakes, et al. US 5, 384, 376, 1995.
- [12] 王家芳,章文贡.高分子通报,2001, (1): 60~67; 2001, (2): 30~36.
- [13] 肖明艳,陈建敏.高分子材料科学与工程,2001, 17(5): 6~10.
- [14] Donescu D, Teodorescu M, Serban S, et al. Eur Polym J, 1999, 35(9): 1679~1686.
- [15] Hasegawa N, Okamoto H, Kawasumi M, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 74(14): 3359~3364.
- [16] 吕建坤,杨玉昆.高分子学报,2001, (1): 79~82.

- [17] Kim K-M, Chuio Y, J Polym Sci, Part A: Polym Chem 2001, 39(22): 4035~4043.
- [18] Fesh F J, Newman D A, Walzer J F, J Am Chem Soc, 1989, 111(5): 1741~1748.
- [19] Fesh F J, Newman D A, Walzer J F, J Am Chem Soc, 1990, 112(5): 1931~1936.
- [20] Brown Jr J F, Vogot Jr L H, J Am Chem Soc, 1965, 87: 4315~4317.
- [21] Unno M, Alias S B, Arai M, et al, Appl Organometal Chem, 1999, 13(2): 303~310.
- [22] Sprung M M, Guenther F O, J Am Chem Soc, 1955, 77: 3990~3996; 1955, 77: 3996~4002.
- [23] Lichtenhan, Joseph D, Gilman, et al, US 5, 484, 867, 1996.
- [24] 张亚峰, 孙陆逸, 刘安华, 等, 化学世界, 2001, (2): 98~102.
- [25] Haddad T S, Schwab J J, Mather P T, et al, Soc Plast Eng Symp Proc, 1997, 1817~1820.
- [26] Jennifer G, Paul R K, Erin S, et al, International Journal of Mass Spectrometry, 2003, 222(1-3): 63~73.
- [27] Timothy S H, Russell S, Hong G J, et al, Polym Prepr, 1999, 40(1): 496~497.
- [28] Li G Z, Wang L, Toghiani H, et al, Polymer, 2002, 43(15): 4167~4176.
- [29] Fu B X, Hsiao B S, Pagola S, et al, Polymer, 2001, 42(2): 599~611.
- [30] Lichtenhan J D, Schwab J J, Reinerth W A Sr, Chemical Innovation, 2001, 31(1): 3~5.
- [31] Sellinger A, Laine R M, Macromolecules, 1996, 29(6): 2327~2330.
- [32] Lichtenhan J D, Vu N Q, Gilman J A, et al, Macromolecules, 1993, 26(8): 2141~2142.
- [33] Lichtenhan J D, Otonari Y, Gilman M J, et al, Macromolecules, 1995, 28(24): 8435~8437.
- [34] Haddad T S, Lichtenhan J D, Macromolecules, 1996, 29(22): 7302~7304.
- [35] Haddad T S, Farris A R, Lichtenhan J D, Polym Prep, 1997, 38(1): 127~134.
- [36] Brown, Alan S, Aerospace America, 1999, 37(1): 30~33.
- [37] Lee L, Lichtenhan J D, Macromolecules, 1998, 31(15): 4970~4974.
- [38] Lee L, Lichtenhan J D, Reinerth W A, et al, Polym Mater Sci Eng, 2000, 82: 301~325.
- [39] Mather P T, Jeon H G, Romo-uribe A, Macromolecules, 1999, 32(4): 1194~1203.
- [40] Li G Z, Wang L C, Ni H L, et al, J Inorg and Organomet Polym, 2001, 11(3): 123~154.
- [41] Bao Z, Kuck V, Rogers J A, et al, Advanced Functional Materials, 2002, 12(8): 526~531.

Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Based Hybrid Polymers

LU Ting-li, LIANG Guo-zheng, GONG Zhao-he, REN Peng-gang, ZHANG Zeng-ping

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The preparation of organic-inorganic hybrid materials comprising of the entirely new silsesquioxane-based polymers were described. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based hybrid materials have excellent properties for the molecule hybrid system based on the chemical bonding. The structure and the preparation as well as the properties of the POSS-based polymers were discussed in this article.

Key words: Organic-inorganic hybrid; POSS; POSS-Based hybrid polymers