

学校编码: 10384

密级_____

学号: 207200611521060

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

单官能团倍半硅氧烷的合成及 POSS/环氧
复合材料的制备与表征

The synthesis of monofunctional polyhedral oligomeric
silsesquioxane and the preparation and characterization of
POSS/epoxy composites

马莹莹

指导教师姓名: 戴李宗 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2009 年 07 月

论文答辩日期: 2009 年 07 月

2009 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

多面体低聚笼形倍半硅氧烷 (POSS) 是近些年来研究的热点, 它的分子主要由Si-O-Si笼形骨架和外围的有机基团构成, 其分子结构容易进行设计, 可通过引入反应性官能团, 接入聚合物分子链中形成真正分子水平上的有机/无机杂化材料。

本文采用适当的方法由三羟基七异丁基七聚笼形硅氧烷 $[T_7(OH)_3]$ 出发, 经过多步有机合成反应合成了一个顶角带有酸酐基团, 其余七个顶点是异丁基的POSS, $[(i-C_4H_9)_7Si_8O_{12}OSi(CH_3)_2(C_8H_6O_3)]$ 即 (AH-POSS), 采用红外 (FTIR)、核磁 (NMR) 和元素分析分别成功表征了各阶段的目标产物。然后将AH-POSS加入到环氧树脂中, 用不同方法制备了预反应体系和共混体系复合材料, 以六氢苯酐 (HHPA) 作为固化剂, 固化得到POSS-环氧复合材料。其中, 预反应体系是先将AH-POSS和部分DGEBA反应形成AH-POSS-环氧前驱体, 然后再加入计量比的HHPA进行固化。共混体系复合材料的制备是将AH-POSS、DGEBA和HHPA直接混合后固化。

复合材料的形貌用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 进行了观察。在共混体系复合材料断面上出现了一些微米级的小球。对于预反应体系而言, AH-POSS添加量 $\leq 30\text{wt}\%$ 时, 由于聚合反应引发相分离, 体系中出现了一些不规则聚集体, 放大后是直径为20nm的“囊泡”结构, 这些“囊泡”结构外围是POSS的团聚, 内部包裹着一部分环氧分子链段。据此, 提出了预反应体系聚合反应引发相分离模型。当AH-POSS添加量达到40wt%时, 固化反应前后都出现相分离。共混体系则是当AH-POSS添加量仅为5wt%, 在固化前后均出现相分离。

复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 和模量 (E') 用动态机械热分析 (DMTA) 进行了测试和表征。当AH-POSS添加量小于30wt%时, 预反应体系固化样品的 T_g 和 E' 都是不规则下降的, 对于AH-POSS添加量40wt%的样品的 E' 会突然上升。共混体系的 T_g 和 E' 都是下降的。这两种体系 T_g 和 E' 的变化与复合材料内部的形貌与结构变化有直接的关联, 并且由多种因素共同影

响。

用热失重(TGA)对材料的初始热分解温度(T_d)进行了测试,当AH-POSS添加量 $\leq 30\text{wt}\%$ 时,预反应体系的 T_d 随着AH-POSS的添加量的增加而减小,但添加量为 $40\text{wt}\%$ 的样品的 T_d 升高。共混体系固化样品的 T_d 随着AH-POSS添加量的增大呈现下降趋势。总体而言,这两种体系的 T_d 都比用胺类固化剂固化的样品的 T_d 要高。

关键词: 顶角带酸酐基团的单官能团POSS 环氧树脂 复合材料

Abstract

Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) has been widely researched during these years. The molecular consists of Si-O-Si framework with some organic groups around, so it is relatively easy to be designed. Some functional and reactive organic groups could be incorporated, and then it could be incorporated into polymer to prepare organic/inorganic hybrid materials.

In this paper, through proper chemical methods, monofunctional-anhydride polyhedral oligomeric silsesquioxane ($i\text{-C}_4\text{H}_9$)₇Si₈O₁₂OSi(CH₃)₂(C₈H₉O₃) (AH-POSS) was synthesized with T₇(OH)₃ as raw material and was characterized by FTIR, NMR and element analysis. It was incorporated into epoxy system either pre-reacted or non-reacted using hexahydrophthalic anhydride (HHPA) as curing agent to obtain POSS-epoxy organic/inorganic hybrid materials. Pre-reacted POSS-epoxy hybrid materials were obtained by two-step preparation. First, AH-POSS reacted with diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) to form AH-POSS-epoxy precursor in DGEBA, then cured with HHPA. Non-reacted POSS-epoxy hybrid materials were prepared by directly mixing AH-POSS, HHPA and DGEBA together and cured afterwards.

Morphologies of hybrid materials were observed by SEM and TEM. Non-reacted system led to a dispersion of spherical particles with sizes in the range of micrometers. For pre-reacted system, polymerization-induce phase separation took place with POSS content lower than 30 wt% and some irregular clusters were formed. The magnifications of the irregular clusters were some "vesicle" structure after curing with a diameter of 20 nm. Some POSS aggregated and some epoxy chains were enwrapped inside. A typical macro-phase separation happened with POSS content up to 40 wt% before and after curing. For non-reacted system, A typical macro-phase separation happened with POSS content only up to 5 wt % before and after curing.

The glass transition temperatures (T_g 's) and the storage modulus (E') were measured by dynamic mechanical analysis (DMTA). For pre-reacted system, T_g 's and modulus displayed irregularly decreasing. However, the E' increased with AH-POSS content of 40 wt%. Non-reacted system led to a decreasing trend of T_g and E' . The changes of T_g and E' were closely effected by the morphologies and the structure of hybrid materials and also effected by several factors.

The initial thermal decomposition temperatures (T_d 's) characterized by thermogravimetry analysis (TGA). T_d 's were decreasing with the AH-POSS content up to 30 wt%. T_d with 40 wt% AH-POSS content was closed to that of control epoxy. Non-reacted system led to a decreasing trend of T_d 's with the increasing of AH-POSS content. However, T_d 's were higher than those of epoxy composites when using amine as curing agent.

Keywords: monofunctional-anhydride POSS; epoxy resin; composite

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 前 言	1
1.1 POSS 的简介	1
1.1.1 POSS 的结构.....	1
1.1.2 POSS 的合成与发展.....	2
1.1.3 POSS 的表征.....	8
1.2 POSS/聚合物复合材料.....	8
1.2.1 共混.....	9
1.2.2 化学反应.....	10
1.3 POSS 在环氧树脂中的应用	14
1.4 POSS 基高分子材料的优点	16
1.5 本论文研究工作.....	17
1.5.1 课题的提出.....	17
1.5.2 研究内容以及论文思路.....	18
参考文献	20
第二章 实验设计与研究方法	26
2.1 试剂与仪器	26
2.1.1 药品及处理方法	26
2.1.2 主要仪器.....	28
2.2 单官能团 POSS 的合成	29
2.2.1 化合物 1 的合成.....	29
2.2.2 化合物 2 的合成.....	30
2.2.3 化合物 3 的合成.....	30
2.2.4 化合物 4 的合成.....	31
2.2.5 化合物 5 的合成.....	31

2.3 POSS/环氧复合材料的制备.....	32
2.3.1 预反应体系复合材料的制备.....	32
2.3.2 共混体系复合材料的制备.....	32
2.4 结构与性能表征.....	33
2.4.1 结构分析.....	33
2.4.2 形态学分析.....	33
2.4.3 热机械性能分析.....	33
参考文献.....	34
第三章 单官能团 POSS 的合成与表征	35
3.1 反应设计.....	35
3.2 产物的表征.....	36
3.2.1 化合物 1 和化合物 2 的表征.....	36
3.2.2 化合物 3 的表征.....	41
3.2.3 化合物 4 的表征.....	45
3.2.4 化合物 5 的表征.....	49
3.3 反应过程和原理分析.....	52
3.3.1 “顶角戴帽”反应.....	53
3.3.2 Si-Cl 的水解反应.....	53
3.3.4 硅氢烷基化反应.....	53
参考文献.....	55
第四章 POSS-环氧复合材料的制备及性能表征	56
4.1 预反应体系的制备与表征.....	56
4.1.1 预反应体系的设计.....	56
4.1.2 酸酐固化环氧树脂的反应机理.....	57
4.1.3 预反应体系现象观察.....	58
4.1.4 AH-POSS-环氧前驱体的红外表征.....	59
4.1.5 预反应体系固化产物形貌分析.....	60
4.1.6 预反应体系固化前后模型的提出.....	64
4.1.7 动态机械热分析.....	64
4.1.8 热重分析.....	69
4.2 共混体系的制备与表征.....	70

4.2.1 共混体系的制备	70
4.2.2 形貌分析	71
4.2.3 动态机械热分析	72
4.2.4 热重分析	74
参考文献	75
第五章 结论	77
硕士期间参与研究的课题	80
硕士期间发表的论文和专利	81
致谢	82

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
1 Introduction	1
1.1 Introduction of POSS	1
1.1.1 The structure of POSS	1
1.1.2 The synthesis and development of POSS	2
1.1.3 The characterization of POSS	8
1.2 POSS/polymer hybrid materials	8
1.2.1 Blending.....	9
1.2.2 Chemical reation	10
1.3 The application of POSS to epoxy resin	14
1.4 The advantages of POSS/polymer	16
1.5 Purposes on the thesis	17
1.5.1 The dedign of the subject.....	17
1.5.2 The research content the thread of ideas.....	18
References	20
2 The design of experiment and the methods of research	26
2.1 Reagents and Instrument	26
2.1.1 Reagents and their pretreatments.....	26
2.1.2 Main instruments	28
2.2 The synthesis of monofunctional POSS	29
2.2.1 The synthesis of compound 1	29
2.2.2 The synthesis of compound 2	30
2.2.3 The synthesis of compound 3	30
2.2.4 The synthesis of compound 4	31

2.2.5 The synthesis of compound 5.....	31
2.3 The preparation of POSS/epoxy hybrid materials.....	32
2.3.1 The preparation of pre-reacted hybrid materials	32
2.3.2 The preparation of non-reacted hybrid materials	32
2.4 The characterization of structure and properties	33
2.4.1 The analysis of the structure	33
2.4.2 The characterization of morphology.....	33
2.4.3 The characterization of thermal mechanical properties.....	33
References.....	34
3 The synthesis and characterization of monofunctional POSS.....	35
3.1 The chemical scheme	35
3.2 The characterization of production.....	36
3.2.1 The characterization compound 1 and 2	36
3.2.2 The characterization compound 3	41
3.2.3 The characterization compound 4.....	45
3.2.4 The characterization compound 5	49
3.3 The analysis of chemical reaction	52
3.3.1 “Corner-capping” reaction	53
3.3.2 The hydrolyzation of Si-Cl	53
3.3.4 The hydrosilylation	53
References.....	55
4 The preparation and characterization of AH-POSS-epoxy composites.....	56
4.1 The preparation and characterization of pre-reacted system.....	56
4.1.1 The design of pre-reacted system	56
4.1.2 The chemical mechanism of epoxy curing by anhydride	57
4.1.3 The observation of pre-reacted system	58
4.1.4 The FTIR characterization of AH-POSS-epoxy precursor	59
4.1.5 The analysis of morphologies of pre-reacted system curing samples.....	60

4.1.6 The model of pre-reacted system before and after curing	64
4.1.7 The DMTA analysis.....	64
4.1.8 TGA analysis	69
4.2 The preparation and characterization of non-reacted system.....	70
4.2.1 The preparation of non-reacted system.....	70
4.2.2 The analysis of morphologies of non-reacted system curing samples.....	71
4.2.3 The DMTA analysis.....	72
4.2.4 TGA analysis	74
References.....	75
5 Conclusion.....	77
Research Subjects During Postgraduate.....	80
Published Patents and Papers During Postgraduate.....	81
Acknowledgement.....	82

第一章 前言

1.1 POSS 的简介

1.1.1 POSS 的结构

多面体低聚倍半硅氧烷 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, 简称 POSS), 是一类本身含有无机/有机混合结构的杂化纳米化学填料。它起源于不断发展的硅树脂复合材料。典型的 POSS 分子见图 1.1, $\text{POSS}(\text{RSiO}_{3/2})_n$ 是介于二氧化硅 (SiO_2) 与硅树脂 (R_2SiO) 之间的一类化合物。核心是硅氧组成的笼形无机骨架, 顶点 Si 连接伸向空间的基团 R, R 为 H、烷基、烯基、芳基、芳烯基或其衍生基团^[1,2]。POSS 的三维尺寸为 1~3nm, 是最小硅颗粒^[3], 其物理尺寸与大多数聚合物链段在同一数量级。

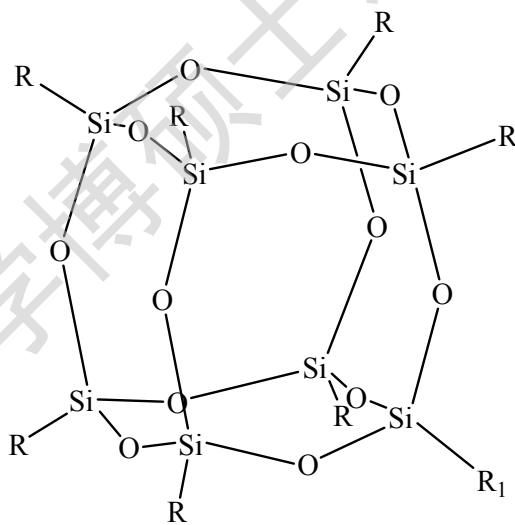


图1.1 典型的POSS分子结构图

取代基R和R₁的设计性很强, 可以是反应性的, 也可以是惰性的。POSS的结构具有以下特点^[4]

(1) 分子内杂化结构。POSS分子具有纳米结构无机框架核心, 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。这种结构不仅综合了有机和无机组分各自的优越性, 而且还能由于二者的协同效应产生新的性能。

(2) 纳米尺寸效应。POSS本身是一种具有纳米尺寸的化合物，在其六面体结构中，可获得小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应，并表现出特殊的热学、光学、磁学和声学性质。

(3) 结构可设计性。位于顶角上的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。一般情况下，大多数POSS单体可溶于普通的有机溶剂如四氢呋喃、甲苯与氯仿，却不溶于环己烷、四氯化碳及异丁醚。

(5) 高的热稳定性及阻燃性。POSS具有很好的热稳定性。POSS本身的无机硅氧骨架结构使其在高温下仍有稳定的结构。在分解温度下，POSS会迅速被氧化成为SiO₂形成“痂”，隔绝进一步氧化反应的发生。

(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，形成有机/无机杂化聚合物。POSS改性聚合物的研究多用于热塑性材料，近些年来出现了不少热固性体系的研究应用。

1.1.2 POSS 的合成与发展

POSS化合物的合成反应根据反应特性可分为两大类：第一类是多面体框架中带支链的Si-O-Si键生成的反应，即新的POSS硅氧骨架的形成；第二类指仅发生在连接在硅原子上的支链的结构和成分发生改变而不引起硅氧骨架的反应过程，即POSS化合物的反应，这类反应并不多。为了能够更有效的制备某一POSS化合物或提高产率，这两类方法是共同或交替使用的。POSS化合物的合成主要有以下几种路线：

A. 三官能团有机硅单体的水解缩合^[5]

RSiX₃ (R为烷基或有机活性官能团、X可以是Cl, OH, OR, OCOR等)的水解，即溶胶-凝胶法，是制备POSS化合物最直接的方法(如图1.2)。一般来说，RSiX₃类型的三官能团单体的水解缩合形成三维空间上的交联网络结构，以及顺式间规(梯状结构)的聚合物(RSiO_{1.5})_n。然而随着溶剂数量的增加，也可能形成相应的缩合的环聚硅氧烷，多面体低聚倍半硅氧烷(即POSS)，以及它们的衍生物。大多数现在已知的POSS化合物都是用这种方法合成的^[6]。

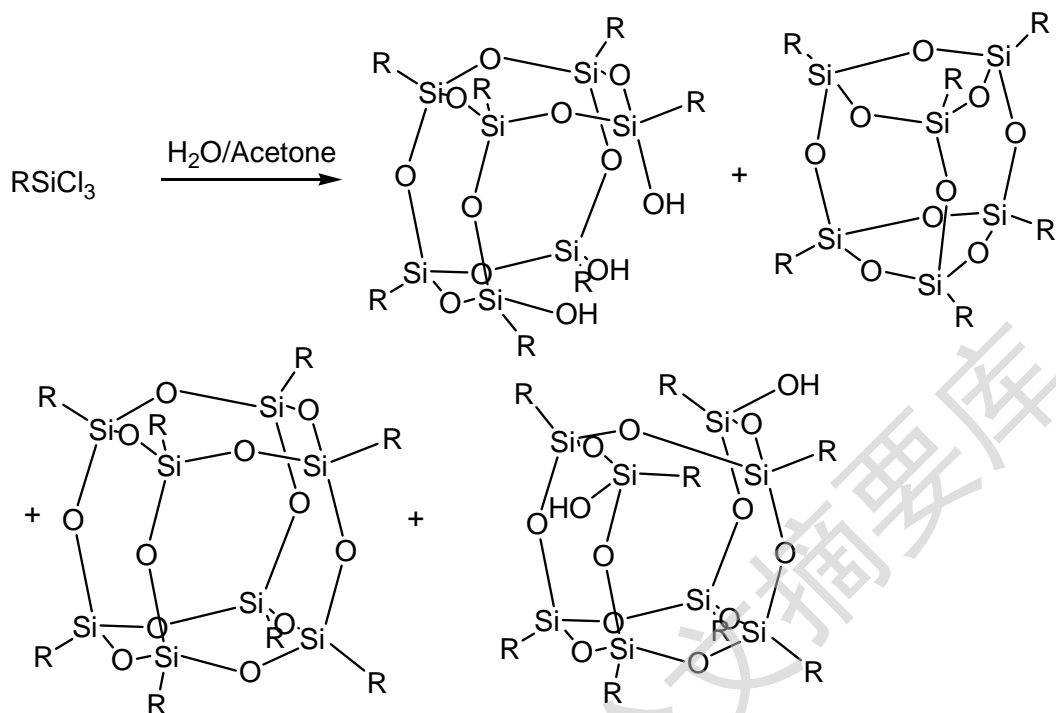


图1.2 三官能团有机硅单体的水解缩合流程图

B. 完全缩合的 POSS 八角笼裂解

多官能化 POSS 的前驱体主要是半封闭型 POSS，可来源于 RSiCl_3 的水解，也可来源于封闭型 POSS 的解离。虽然 Si-O-Si 键的键能较大，热稳定性好，但是酸或碱能裂解 Si-O-Si 键。Feher 等人^[7]报道了用强酸裂解完全缩聚的 POSS 笼型结构的方法。采用 HBF_4/BF_3 或三氟乙酸在配位性差的溶剂（如 CH_2Cl_2 或苯）中，生成带有 OH 、 F 、 OSiMe_3 等基团的半缩合的 POSS 结构（如图 1.3），以进行下一步反应使其带有特殊官能团^[9]。

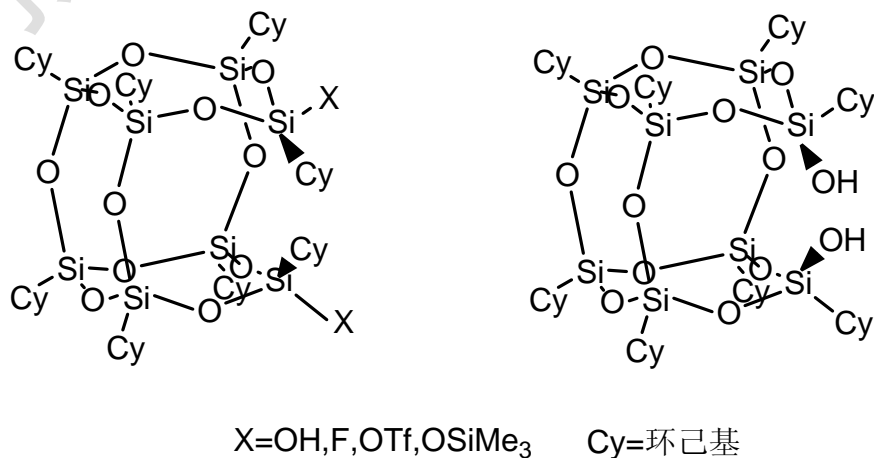


图1.3 酸裂解产物

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库