复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 6 期 12 月 2009 年
Vol. 26 No. 6 December 2009

文章编号：1000-3851(2009)06-0031-06

POSS/PS 复合材料的制备及其热性能

郭晓冉，王文平*，费 明，刘 磊，王 鹏
（合肥工业大学 化学工程学院，合肥 230009）

摘 要： 单官能团 3-氯丙基笼形倍半硅氧烷(POSS)与官能化的聚苯乙烯(PS)进行缩合反应，得到 POSS/PS 复合材料，其热性能得到明显改善。单官能团 3-氯丙基 POSS 由顶端封角法制备；PS 经过 3 步处理以引入醇钠基团：Friedel-Crafts 酰基化反应将羰基引入到 PS 的苯基上，羰基被硼氢化钠还原为羟基，金属钠与羟基反应生成醇钠基团；单官能团 3-氯丙基 POSS 分子上的 C—Cl 与 PS 上的醇钠基团缩合从而制备 POSS 接枝的 POSS/PS 复合材料。利用 ^{1}H NMR 和 FTIR 技术表征中间产物和 POSS/PS 复合材料，结果表明 POSS 笼上的 C—Cl 与官能化后 PS 链上的醇钠官能团之间的缩合反应效率很高。XRD 测试表明 POSS 具有良好的分散性。TGA、DSC 分析结果表明，由于 POSS 的引入，POSS/PS 复合材料比纯 PS 的初始分解温度提高 69℃，玻璃化转变温度提高 16℃。

关键词： 低聚笼型倍半硅氧烷；聚苯乙烯；复合材料；热性能
中图分类号： TB332；O633 **文献标志码：** A

Synthesis and thermal properties of POSS/PS composite

GUO Xiaoran，WANG Wenping*，FEI Ming，LIU Lei，WANG Peng
(School of Chemical and Engineering，Hefei University of Technology，Hefei 230009，China)

Abstract： POSS/PS composite was synthesized through the condensation reaction of 3-chloropropylheptaisooctyl-POSS and functional PS. Sodium alkoxide group was attached to PS chain by three steps and the monofunctional-POSS molecule containing one single 3-chloropropyl group was synthesized by the corner-capping method. The structures of all intermediates and the POSS/PS composite were well characterized by ^{1}H NMR，FTIR and XRD. The results show that the condensation reaction of 3-chloropropylheptaisooctyl-POSS and functional PS is efficient，and POSS is well dispersed in the composite. The thermal properties were investigated by a differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA). The data indicate that the glass transition temperature (T_g) and the initial decomposition temperature (T_{dec}) of POSS/PS composite are 16℃ and 69℃ higher than those of the pure PS，respectively，which is mainly due to the incorporation of POSS unit.

Keywords： polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)；polystyrene (PS)；composite；thermal properties

聚苯乙烯(PS)具有优良的着色性、透明性、电绝缘性和加工性能，被广泛应用于包装、电子、建筑、汽车家电、仪表、日用品和玩具等行业[1]。但是其相对较低的玻璃化转变温度、较差的热稳定性以及不良的力学性能，使其应用范围受到很大限制。因此对 PS 进行改性，提高其热性能和力学性能是非常有必要的。

近年来，通过引入无机纳米粒子来制备高性能有机/无机复合材料已成为一个研究热点。其中，具有纳米尺寸结构的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)作为纳米粒子来改性聚合物的研究逐渐引起了人们的极大兴趣[2-5]。POSS 具有对称的纳米空间结构，它由 Si、O 组成无机骨架(内核)，外部被有机取代基覆盖(外壳)。根据有机取代基的种类，POSS 可以通过物理共混或化学共聚分散到 PS 中。胡源等采用熔融共混制备了八(四甲基铵)笼形倍半硅氧烷(OctaTMA - POSS)/PS 复合材料，POSS 的引入能够有效改善 PS 的阻燃性能[6]；李齐芳等采用含有双键的 POSS 与苯乙烯进行自由基共聚，合成 POSS/PS 复合材料，发现 3%质量分数

收稿日期： 2008-12-12；**收修改稿日期：** 2009-04-10
基金项目： 国家自然科学基金(50673023)；合肥工业大学学生创新基金(XS08032)
通讯作者： 王文平，教授，主要从事复合材料的研究 E-mail：wap@hfut.edu.cn

的 POSS 使复合材料的玻璃化转变温度(T_g)升高了 10℃[7]。研究表明：与传统的无机粒子[8-11]相比，POSS 能够在复合材料中实现分子水平上的分散，从而使聚合物材料的使用温度、热稳定性能都得到明显的提高。本文作者在此前的研究中[12]，以 POSS 分子为引发剂，采用原子转移自由基聚合方法(ATRP)，引发苯乙烯的聚合，成功制备了 POSS/PS 复合材料，且每条聚合物分子链上仅含有一个 POSS 分子，所得复合材料的 T_g 提高了 10℃。同时，以 POSS-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为大分子引发剂，采用 ATRP 聚合方法，引发苯乙烯成功制备 POSS-PMMA-PS 三嵌段复合材料，其热分解温度提高了 20℃。尽管在 POSS 改性聚苯乙烯的研究方面，科研工作者已经做出了一些工作，但是仍处于基础阶段，国内外相关报道较少。接枝法是改性高分子材料的常用方法[13]，本文中制备了 POSS，并官能化处理了工业级聚苯乙烯，使两者具备高反应活性的官能团，从而制备了接枝型 POSS/PS 复合材料。采用热失重分析(TGA)、差示扫描量热法(DSC)对其热性能进行研究。此方法针对工业级 PS 直接制备 POSS/PS 复合材料，可望具有好的商业前景。

1　实验部分

1.1　原料和仪器

七聚(异辛基)倍半硅氧烷三硅醇(T_7)：分析纯，比利时 Aldrich 公司；3-氯丙基三氯硅烷：分析纯，淄博市临淄齐泉工贸有限公司；PS：工业级；四氢呋喃(THF)、三乙胺(Et_3N)、二硫化碳(CS_2)：分析纯，国药集团化学试剂有限公司，使用前 THF 和 Et_3N 均经过无水处理(钠存在下进行回流、蒸馏)，CS_2 经过无水氯化钙干燥和蒸馏精制；其他药品均采购于国药集团，分析纯，使用前未经过处理。采用 FTIR 红外光谱仪(E-QUINO2555 型，德国 DIUKER 公司生产)、氢谱核磁测试仪(^{1}H NMR，AVAN300 CE 型，瑞士 Bruker 公司生产，TMS 内标)进行结构表征；X 射线衍射仪(XRD，D/Max-rB，日本 Rigaku 公司)分析 POSS 的分散情况；差示扫描量热仪(DSC，DT-50 型，日本岛津公司生产)、热失重分析仪(TGA，TA-50 型，日本岛津公司)对 POSS/PS 复合材料进行热性能分析。

1.2　合成单官能团 3-氯丙基 POSS

顶端封角法是合成单官能团 POSS 的经典方法[14]，其反应式如图 1 所示。在 N_2 气氛下，将 T_7(514.8 mg，0.43 mmol)、Et_3N(137.8 mg，1.36 mmol)、THF(2.5 mL)加入到圆底烧瓶，然后将 3-氯丙基三氯硅烷(98.7 mg，0.46 mmol)的 THF(1.5 mL)溶液缓慢滴加到其中，在室温下搅拌反应 12 h，过滤后，将清液进行浓缩，然后在乙腈中析出，所得产物于 50℃真空烘干(451.7 mg)。

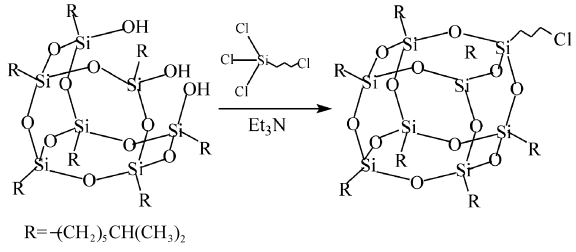

图 1　顶端封角法合成 3-氯丙基 POSS

Fig. 1　Synthesis of 3-chloropropylheptaisooctyl-POSS

1.3　合成 PS—CH(CH_3)ONa

PS—CH(CH_3)ONa 的合成过程包括对 PS 的 3 步处理，见图 2。

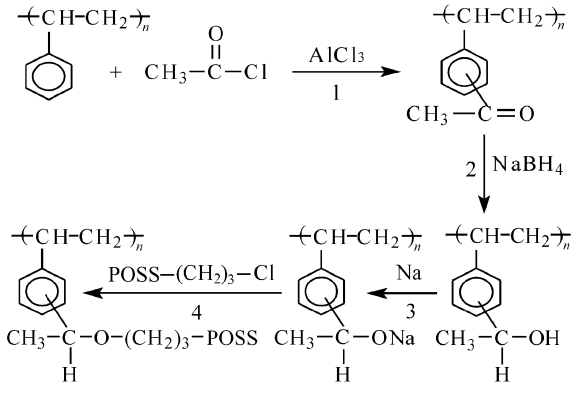

图 2　POSS/PS 复合材料的制备

Fig. 2　Synthesis of POSS/PS composite

1.3.1　PS—$COCH_3$ 的合成

将 PS(1.06 g)、CS_2(40 mL)、无水三氯化铝(0.27 g，2.06 mmol)、乙酰氯(0.14 mL)依次加入 100 mL 的单口圆底烧瓶，在室温下搅拌反应 8 h。然后将溶液进行离心分离，取出上层清液倒入酸化甲醇(200 mL)中沉淀析出，过滤得到白色固体产物。将固体产物在四氢呋喃中溶解并在甲醇中析出，重复 3 次。最后将产物于 50℃真空烘干(1.08 g)。

1.3.2 PS—CH(CH_3)OH 的合成

将硼氢化钠(50.0 mg)加入到 PS—$COCH_3$(958.0 mg)的 THF(30 mL)溶液中，在 50 mL 的单口圆底烧瓶里，于油浴中恒温 45℃磁力搅拌反应 14 h。反应结束后，将反应溶液倒入酸性蒸馏水中沉淀析出固体产物，将固体产物在 THF 中溶解并在水中析出，重复 3 次。最后将固体产物于 50℃真空烘干(924.4 mg)。

1.3.3 PS—CH(CH_3)ONa 的合成

将 PS—CH(CH_3)OH(560.0 mg)、金属钠(500.0 mg)、THF(25 mL)添加到 50 mL 的单口圆底烧瓶中，然后将圆底烧瓶放入 70℃油浴中，磁力搅拌下回流反应过夜。反应结束，取出上层清液待用。

1.4 POSS/PS 复合材料的合成

将 3-氯丙基 POSS(60.0 mg)溶解在 THF(5.0 mL)中，加入至上步 PS—CH(CH_3)ONa 的溶液中，在室温环境下，磁力搅拌反应 3 h。反应结束后，将溶液进行浓缩，倒入甲醇中沉淀析出，过滤得到固体产物，于 50℃真空烘干(581.4 mg)。

2 结果与讨论

2.1 合成单官能团氯丙基 POSS

图 3(a)为 T_7 的 ^{1}H NMR 谱图，化学位移为 0.56、0.74、0.80、1.01、1.14、1.28、1.80 的质子峰分别对应于取代基 R(异辛基)上的 e、d、g、c、b、a、h 位置的质子；6.25 处的质子峰对应于 3 个硅羟基的质子 f。图 3(b)为顶端封角法合成的单官能团 3-氯丙基 POSS 的 ^{1}H NMR 谱图。相比于图 3(a)，在 3.5 处出现一个新峰，对应于 CH_2Cl 质子峰，而在 6.24 处的 Si—OH 质子峰消失。由此可见硅羟基在“封角”过程中被完全缩合，并且图3(b)中质子峰 i 与质子峰 j+h 的积分面积比例为 2∶9，该结果与目标产物即 3-氯丙基 POSS 的结构式吻合，证明了采用顶端封角法成功合成了单官能团 3-氯丙基 POSS。

2.2 合成 POSS/PS 复合材料

图 4 为纯 PS(a)、PS—$COCH_3$(b)、PS—CH(CH_3)OH(c)和 POSS/PS(d)的 FTIR 谱图。在图 4(a)中，可以看到 3025 cm^{-1} 是聚苯乙烯的亚甲基吸收峰，696 cm^{-1} 是苯环质子面外振动峰，1600～1492 cm^{-1} 为苯环骨架振动峰，3059 cm^{-1} 是苯环上质子伸缩振动峰，2000～1665 cm^{-1} 为苯环质子面外变形振动的倍频峰及组合频峰[15]。与图 4(a)相比，从图 4(b)中可以看到，在 1688 cm^{-1} 出现一个新峰，它是与苯环相连的羰基的特征峰，说明 PS－$COCH_3$ 被合成。在图 4(c)中可以看到 PS 的全部特征峰，而 1688 cm^{-1} 处与苯环相连的羰基特征峰消失，同时在 3574 cm^{-1} 出现一个新峰，对应于 OH 的特征峰值，而在 1070 cm^{-1} 处，由于 C—O 的特征峰重叠，导致该峰变强，以上结果表明羰基被完全还原为羟基。在图 4(d)中，3574 cm^{-1} 处没有出现强吸收峰，并且 1109 cm^{-1} 处

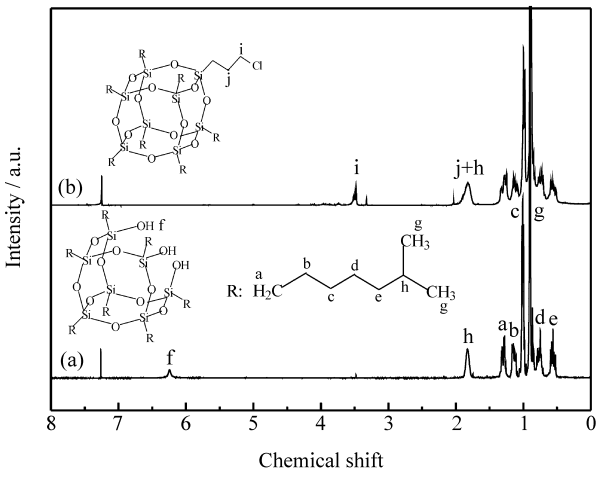

图 3 七聚(异辛基)倍半硅氧烷三硅醇(a)和 3-氯丙基 POSS(b)的氢核磁光谱图

Fig. 3 ^{1}H NMR spectra of isooctyltrisilanol-POSS (a) and 3-chloropropylheptaisooctyl-POSS (b)

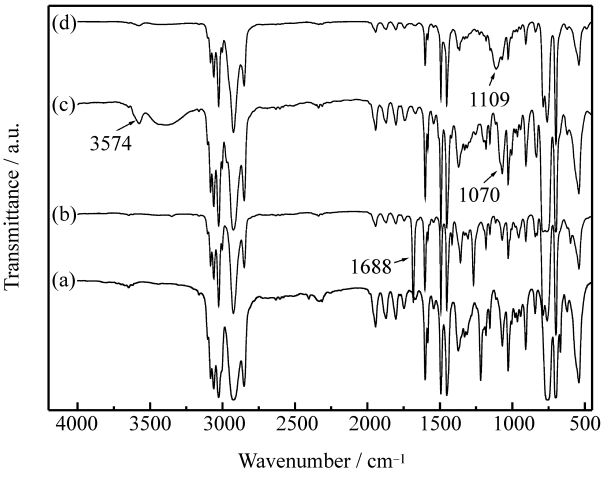

图 4 PS(a)、PS—$COCH_3$(b)、PS—CH(CH_3)OH(c)和 POSS/PS(d)的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of PS(a), PS—$COCH_3$(b), PS—CH (CH_3)OH(c) and POSS/PS(d)

出现了 Si—O—Si 的特征伸缩振动峰。这表明改性的 PS 上羟基已经发生化学反应，并且 POSS 单元已经存在。

为了进一步证明反应成功进行，对纯 PS、PS—$COCH_3$ 和 PS—$CH(CH_3)OH$ 进行 ^{1}H NMR 表征，见图 5。在图 5(a)中，可以看到 2.12～0.77、6.30～7.20、分别对应于 PS 主链上亚甲基、次甲基质子峰和苯环上的质子峰。与图 5(a)相比，在图 5(b)中，PS 的质子峰依然存在，而在 2.54、7.60 出现 2 个新峰 a 和 b，分别对应于与羰基相连的甲基质子峰和与羰基相连的苯环邻位质子峰，由此证明了 PS 已被成功接上乙酰基。在图 5(c)中，在 2.54、7.60 的峰消失，同时在 4.75 处出现 1 个新峰 c，归结于羰基被完全还原为羟基，并由此峰与 6.54 处的苯环质子峰的积分面积可以计算出 PS—$CH(CH_3)OH$ 的取代度为 0.01，该取代度也决定了 POSS/PS 复合材料中 POSS 的加入量。图 6(a)为 3-氯丙基 POSS 的 ^{1}H NMR 谱图，与氯原子相连的亚甲基质子峰出现在 3.50 处，而在 POSS/PS 的 ^{1}H NMR 谱图(图 6(b))中，它迁移到了 3.75 处，归结于 C—Cl 键的消失和 C—O—C 的形成，从而证明了 POSS 分子被成功接枝到 PS 主链上。POSS/PS 的 ^{1}H NMR 谱图上并没有羟基质子峰，表明 POSS 分子上的 C—Cl 与 PS 主链上引入的醇钠基团反应活性很高，缩合反应可以等量反应完全。

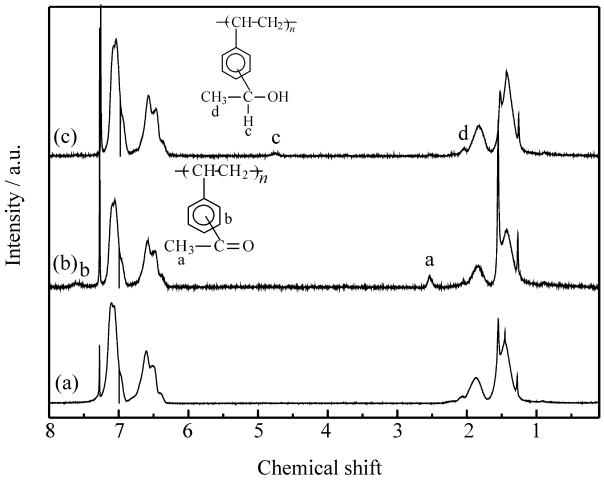

图 5　PS(a)、PS—$COCH_3$(b)和 PS—$CH(CH_3)OH$(c)的氢核磁光谱图

Fig. 5　^{1}H NMR spectra of PS(a), PS—$COCH_3$(b) and PS—$CH(CH_3)OH$(c)

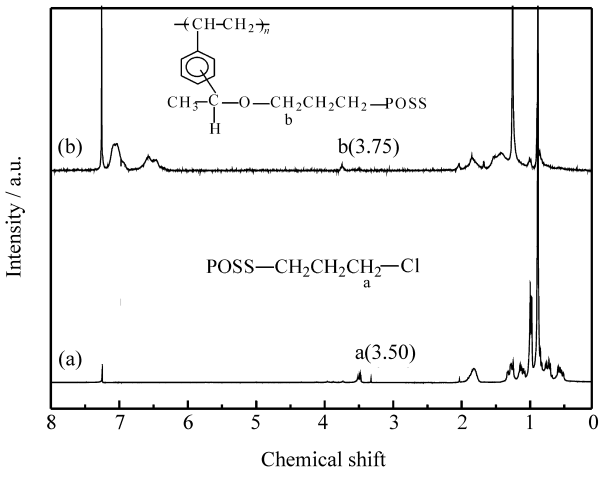

图 6　POSS(a)和 POSS/PS(b)的氢核磁光谱图

Fig. 6　^{1}H NMR spectra of POSS(a) and POSS/PS(b)

2.3　POSS 的分散性

图 7 为 PS 和 POSS/PS 的 XRD 谱图。在 POSS/PS 的谱图上，可以观测到 $2\theta=8.2°$处出现的衍射峰，对应的尺寸为 1.56 nm，是 POSS 分子的尺寸峰，这一结果与 Zheng 等[16]的研究结果相符；在 $2\theta=9°$和 19°附近存在低而宽的峰为无定形 PS 的散射峰。所制备的 3-氯丙基 POSS 为黏稠液体，溶于甲醇，POSS/PS 是在甲醇中析出得到的，可以排除共混的可能性。结合 IR、^{1}H NMR 测试分析和 PS 的 XRD 谱图，可以判定复合材料中 POSS 组分是以接枝形式存在，并以分子级别分散在复合材料中。

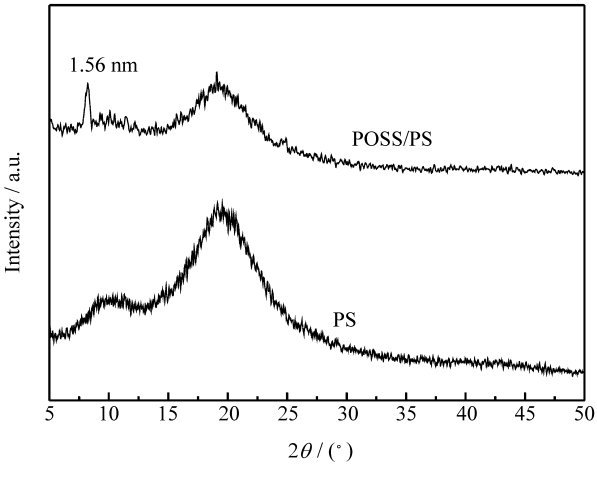

图 7　PS 和 POSS 质量分数为 10%的 POSS/PS 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 7　XRD patterns of PS and POSS/PS (POSS mass fraction is 10%)

2.4 POSS 对聚苯乙烯热性能的影响

图 8 中工业级 PS 的 DSC 曲线表明纯 PS 的 T_g=81℃；POSS 改性聚苯乙烯的 DSC 曲线显示 POSS/PS 复合材料的 T_g=97℃。比较可知，加入 POSS 后，POSS/PS 的 T_g 比 PS 的 T_g 升高 16℃。这是由于 POSS 分子的空间位阻效应，影响了 PS 主链的分子运动，并且其本身也具有刚性的“内核”结构，从而导致玻璃化转变温度明显提高[17]。

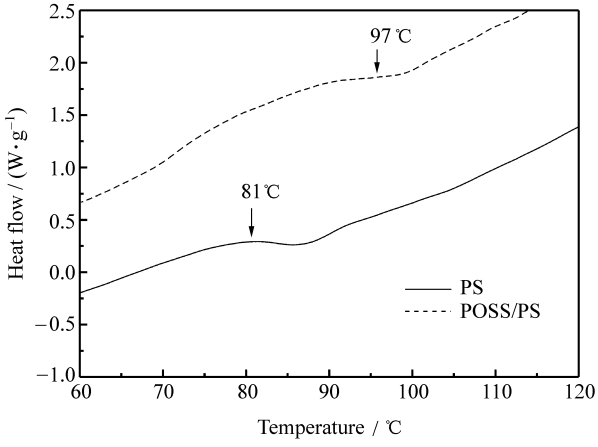

图 8 PS 和 POSS 质量分数为 10%的 POSS/PS 的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of PS and POSS/PS composite (POSS mass fraction is 10%)

图 9 为 PS 和 POSS/PS 的 TGA 曲线。其结果表明 POSS/PS 复合材料的初始分解温度（T_{dec}，15%失重）比纯 PS 的提高了 69℃。这是由于在高温条件下，POSS 分子可以在表层形成硅氧层，起到“栅栏”作用，从而保护内部的有机成分，延缓其降解[18]。POSS/PS 复合材料在 500℃的残余率为 6%，通过 Si 元素含量换算，该结果与理论值吻合。

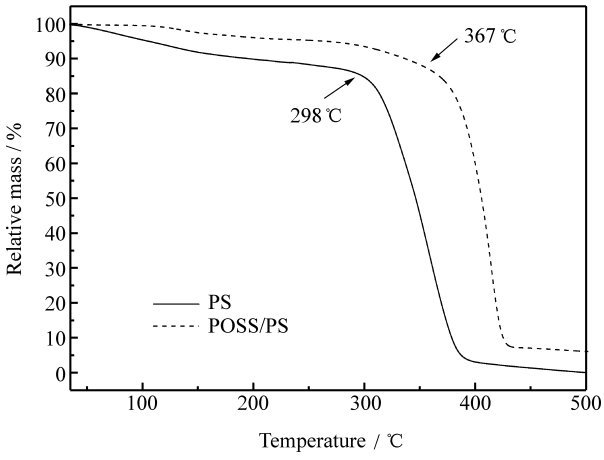

图 9 PS 和 POSS 质量分数为 10%的 POSS/PS 的 TGA 曲线

Fig. 9 TGA curves of PS and POSS/PS composite (POSS mass fraction is 10%)

3 结 论

（1）POSS 笼上的 C—Cl 与官能化后 PS 链上的醇钠官能团之间的缩合反应效率很高，常温下可以等量反应完全，从而成功制备出 POSS 组分以分子级别分散的接枝型 POSS/PS 复合材料。

（2）由于 POSS 单元的刚性结构和对聚苯乙烯主链的分子运动位阻效应，改性后的 POSS/PS 复合材料的热性能有明显的提高。

参考文献：

[1] 王文生，高保娇，蒋玉梅，黄曦桥. 纳米 SiO_2/PS 复合材料的制备及性能 [J]. 化工进展，2007，26(4)：554-557.
Wang Wensheng，Gao Baojiao，Jiang Yumei，Huang Xiqiao. Preparation and performance of nanometer SiO_2/PS composite [J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2007，26(4)：554-557.

[2] Zheng S X，Liu Y H. Inorganic-organic nanocomposites of polybenzoxazine with octa (propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. Journal of Polymer Science Part A，2006，44：1168-1181.

[3] Ni Y，Zheng S X. Melting and crystallization behavior of polyhedral oligomeric silsesquioxane - capped poly (e - caprolactone) [J]. Journal of Polymer Science Part B，2007，45：2201-2214.

[4] Pyun J，Matyjaszewski K. The synthesis of hybrid polymers using atom transfer radical polymerization：Homopolymers and block copolymers from polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers [J]. Macromolecules，2000，33：217-220.

[5] Liu Y L，Tseng M C，Fangchiang M H. Polymerization and nanocomposites properties of multifunctional methylmethacrylate POSS [J]. Journal of Polymer Science Part A，2008，46：5157-5166.

[6] 刘 磊，宋 磊，张 胜，胡 源. POSS/PS 复合材料的结构与燃烧性能 [J]. 中国科学技术大学学报，2006，36(1)：29-33.
Liu Lei，Song Lei，Zhang Sheng，Hu Yuan. The structure and combustion properties of POSS/PS composites [J]. Journal of University of Science and Technology of China，2006，36(1)：29-33.

[7] Song X Y，Geng H P，Li Q F，Polystyrene composites containing inorganic organic hybrid polyhedral oligomericsilsesquioxane (POSS) were prepared by bulk free radical polymerization [J]. Polymer，2006，47：3049-3056.

[8] Ding C，Guo B C，He H，Jia D M，Hong H Q. Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method [J]. European Polymer Journal，2005，41：1781-1786.

[9] Tang E, Liu H, Sun L M, Zheng E, Cheng G X. Fabrication of zinc oxide/poly(styrene) grafted nanocomposite latex and its dispersion [J]. European Polymer Journal, 2007, 43: 4210-4218.

[10] Zhong Y, Zhu Z Y, Wang S Q. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite [J]. Polymer, 2005, 46: 3006-3016.

[11] 高光辉，赵文卓，赵云娜，张会轩. 亚微米核壳橡胶粒子改性聚苯乙烯-接枝度对形态结构及力学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2007，24(2)：33-37.
Gao Guanghui, Zhao Wenzhuo, Zhao Yunna, Zhang Huixuan. Sub-micron core-shell rubber-particles modified polystyrene—Effects of grafting degree on morphology and mechanical property [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 33-37.

[12] 王　斌，王文平. POSS/PS 纳米复合材料的制备与热性能 [J]. 高分子材料科学与工程，2008，24(8)：97-99.
Wang Bin, Wang Wenping. Synthesis and thermal characterizations of POSS/PS nanocomposite particles [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(8): 97-99.

[13] Fu B X, Lee A, Haddad T S. Styrene-butadiene-styrene triblock copolymers modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes [J]. Macromolecules, 2004, 37: 5211-5218.

[14] Haddad T S, Viers B D, Phillips S H. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-styrene macromers [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2002, 11(3): 155-164.

[15] Wang W P, Pan C Y. Preparation and characterization of polystyrene/graphite composite prepared by cationic grafting polymerization [J]. Polymer, 2004, 45: 3987-3995.

[16] Zheng L, Waddon A J, Farris R J, Coughlin E B. X-ray characterizations of polyethylene polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers [J]. Macromolecules, 2002, 35: 2375-2379.

[17] Xu H Y, Kuo S W, Lee J S, Chang F C. Glass transition temperatures of poly (hydroxystyrene-co-vinylpyrrolidone-co-isobutylstyryl polyhedral oligosilsesquioxanes) [J]. Polymer, 2002, 43: 5117-5124.

[18] Zheng L, Kasi R, Farris R J, Coughlin E B. Synthesis and thermal properties of hybrid copolymers of syndiotactic polystyrene and polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. Journal of Polymer Science Part A, 2002, 40: 885-891.