

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

多面體聚矽氧烷改質高分子材料之合成與鑑定(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-009-001-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

計畫主持人：張豐志

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 9 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

(計畫名稱)

多面體聚矽氧烷改質高分子材料之合成與鑑定(3/3)

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 92-2216-E-009-001

執行期間：92年8月1日至93年7月31日

計畫主持人：張豐志

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：

中 華 民 國                      年                      月                      日

## 1.前言

由於科學技術的快速發展，單一特性的材料已漸漸地不敷使用，漸漸地，為了各種需求，具有各種優異性質組合的材料—複合材料也因此因應而生。複合材料的定義就是將兩種或兩種以上性質不同的材料，經過一定的加工程序所得到的新材料；複合材料可以使原本的不同材料達到特性互相補強的效果。過去幾年來，高分子界研究添加補強材或纖維於高分子主體中，形成複合材料，來克服高分子材料本身的低韌性(Low stiffness)和低強度(Low strength)。高分子複合材料的發展大約分成：第一階段—熔融共混、第二階段—聚合複合、第三階段—奈米複合。其中，第一階段與第二階段皆是改善兩種材料的相容性，間接調整分散相在基體中分散均勻的程度；在第三階段中則是在奈米程度上統一解決相容性與分散相尺度的問題。




奈米複合材料是指在奈米尺度(1~100nm)混成兩種或兩種以上的新材料，其材料性質可因加入不同之物質而有很大的改變，目前大都使用有機(如界面活性劑)與無機(如玻璃纖維、礦物、黏土等)混成。學、力學與生化等多方面材料，更能符合產業界創新的需求。

奈米複合材料的性質特徵在於僅需少量(約少於5weight%)的奈米補強材存下，物性及機械性質即大幅提昇，且當奈米相粒徑越小時其補強加成效果越好，故奈米複合材料具有高硬度、高強度、超塑性、熱穩定、尺寸安定性等性質。但缺點就是奈米顆粒表面積巨大，又有很多未配對之電子對，故極易造成團聚效應(Aggregation Effect)，如此一來會使高分子基材之物性降低。

表一為高分子有機-無機混成材料在奈米複合材料研究歷程，第一代奈米補強技術是以 sol-gel 或奈米填充材分散於高分子基材內，屬於物理性摻合，而聚摻合物的相容程度則會影響材料的物理性質；第二代奈米技術是靠層間黏土(Clay)以插層(Intercalation)或剝離(Exfoliation)技術，分散於基材間，但是層間黏土通常需要經過界面活性劑處理後達到撐開層間距離，才能讓高分子進入層間，而且以目前的技術而言，並不能達到完全剝離的理想條件，仍然會有少部分的團聚現象；無論是第一代或第二代奈米技術，奈米補強材料與高分子基材之間的作用力是以物理性鍵結居多，如氫鍵或凡得瓦力；而今第三代奈米補強技術在原理上就與上述不同，透過奈米結構的設計，以具有可聚合官能基的奈米顆粒，例如：多面體矽氧烷寡聚物(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes；以下簡稱POSS)，利用其顆粒上的官能基與高分子進行共聚合，將此奈米結構引進高分子基材中，不但是將無機結構透過可聚合官能基與高分子基材共價鍵結，而且是分子層次(Molecule level)的分散，如此不但

相容性更佳，耐熱性、耐氧化性以及尺寸安定性皆具有顯著的改善。

表一:高分子奈米複合材料演化過程

1975~1985	1985~1995	1995~2005
第一代	帶二代	第三代
		

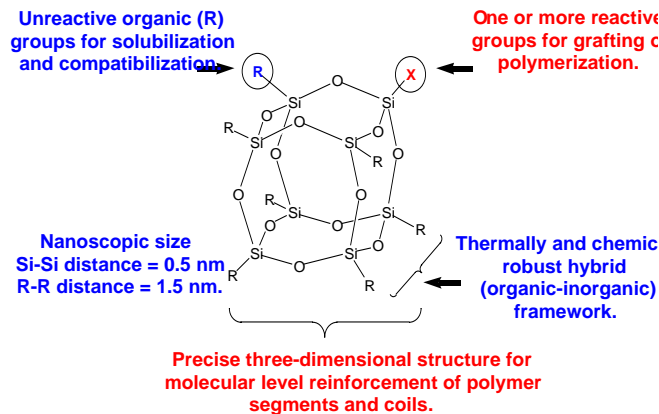
另外一方面，第三代奈米複合材料可適用於各種化學合成方法，達到與高分子單體共聚形成高分子奈米材料，而其本身奈米結構的製備方法，目前已趨於完備，所以目前主要的研究大部分都是在共聚物方面性質探討。

## 研究目的及文獻探索

### 2.多面體矽氧烷寡聚物 (POSS) (如圖一所示)

#### 2.1.多面體矽氧烷寡聚物(POSS)材料的發展起源

最早在1900年代，Kipping 利用水解矽烷化合物縮聚合得到聚矽氧烷 (Silsequioxanes)，直到1960時才又被Brown 與Vogt 重新建立起較完整的合成方法。在1994年時美國空軍研究實驗室(US Airforce Research Laboratory)為了發展較輕及較高性能的高分子材料，選擇了已有30幾年發展歷史-聚矽氧烷化合物，並投入六年的資金與人力，設計出一系列POSS結構並開始量產。其中，最令人印象深刻的，就是利用POSS改質PMMA使其可以承受高溫，並利用於製造太空梭的材料上；也因此，近年來有關矽氧烷的研究與專利件數也急速地增加。



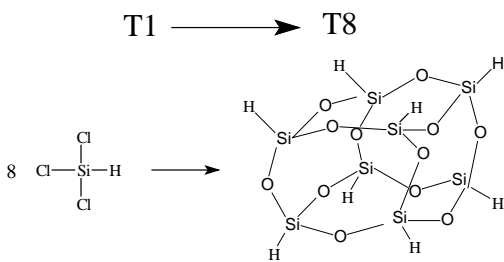
圖一:POSS 示意圖

參考文獻: Hybrid Plastic Co.

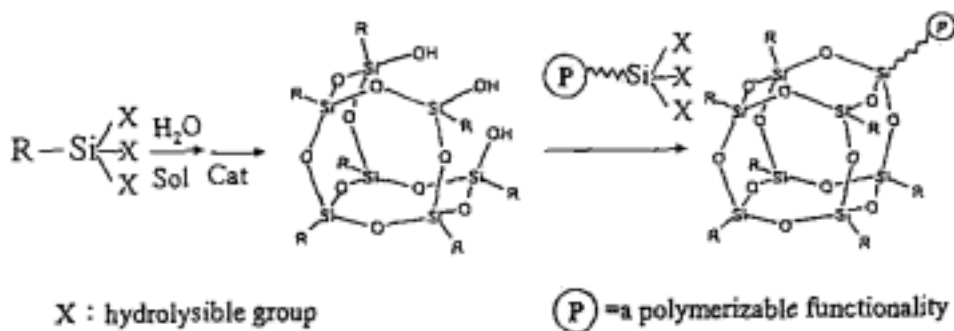
#### 2.2.多面體矽氧烷寡聚物(POSS)的定義與製備

矽氧烷(Silsesquioxanes)，其定義為一個 Si 原子接上了三個 O 原子，所以也叫 T 樹脂，通常以化學式 $(\text{SiO}_{1.5})_n$ 表示，根據文獻中提及，矽氧烷的結構主要為梯形(ladder)與多面體形(包含了 cage structure 和 partial cage structure)，如圖一所表示；一般而言，矽氧烷的合成是透過水解與縮和聚合矽烷類單體，再加上不同合成條件得到的。合成方法主要分成兩大類，其中一類為合成含有八個相同官能基的 T8 結構矽氧烷，原則是直接利用含有三個氯(trichloro-)或含有三個氧烷基(trialkoxo-)的矽烷(silane)進行水解與縮和聚合的反應(如圖二所示)。不過，利用此方法製備 T<sub>8</sub> 結構的矽氧烷不但耗時，而且得到的產率也由於含有大量的副產物而降低了不少；直到 1991 年 Agaskar 等人發表了一個較為省時且將產率提高不少的法，此方法也是目前大家較為廣泛利用的。如圖三所示：

圖二：



圖三：

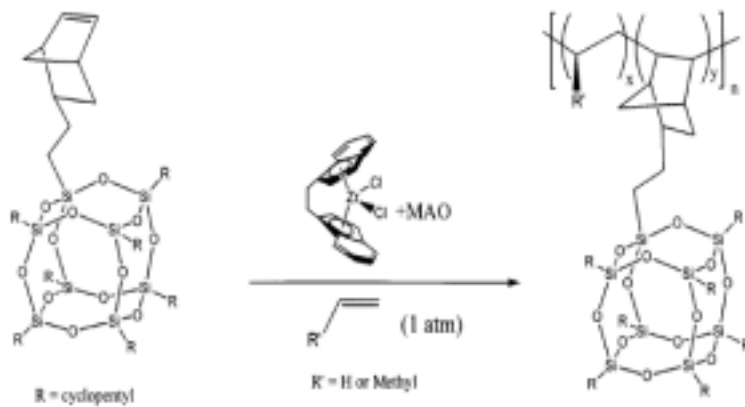


此種方法又叫corner-capping，由美國加州大學Feher 教授提出，利用Si-OH 基縮合反應性高的特性，是目前最有效率的合成方法，擺脫以前合成T<sub>8</sub> 費時幾天甚至幾星期且產率低(<10%)的缺點；其中第一步的水解反應較難控制，類似第一類合成T<sub>8</sub>結構矽氧烷的方法，需利用適當的矽烷單體與水的比例，才能得到產率較高且純的T<sub>7</sub>多面體，否則最後可能得到類似sol-gel 網狀結構，而且反應過程需在乾燥箱中進行，以免矽氧烷接觸空氣而劇烈反

應。而合成T7 多面體方面，Feher更發展出多種方法,到目前為止有關T8 之研究與專利大部分為美國Lichtenhan J. D.與Zheng L.所發表，而未完全縮合之POSS合成系統，如T7 研究則是美國加州大學F. J. Feher 做最完善。

### 2.3.多面體矽氧烷寡聚物(POSS)與高分子共聚方式

由於期望將POSS導入高分子中來製成各種不同的奈米複合材料，進而對高分子的性質有所提升，近年來也有不少的文獻討論各個不同的共聚合成方式；目前POSS 與高分子共聚方式主要分為兩大方向，一是POSS 帶有兩個相同之雙官能基，與高分子共聚後將T8結構直接形成主鏈型態(bead-type)，二是使用與高分子基材相同之單官能基，T8結構接在側鏈上，直接進行共聚(one functional-type)，目前文獻上有利用金烯觸媒(metallocene catalysis)(如圖四所示)、開環聚合(ring opening metathesis)、縮合聚合(condensation)、傳統自由基(free radical)以及最近較熱門的原子轉移自由基(atom tranfer radical)聚合方式。

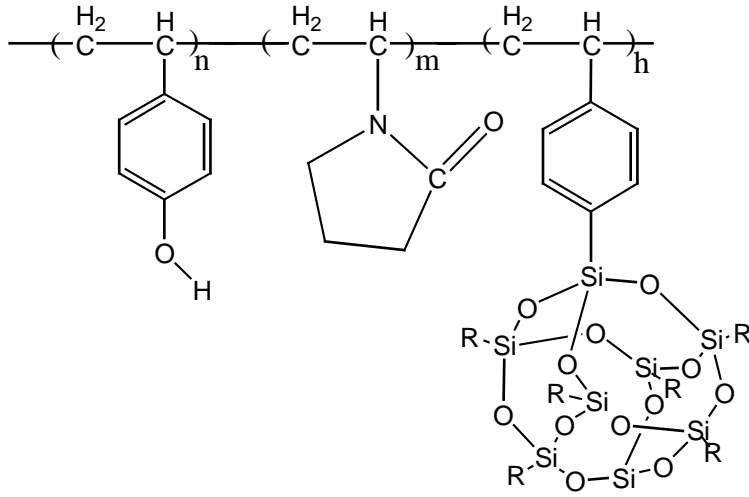


圖四：POSS 與 乙烯或丙烯共聚

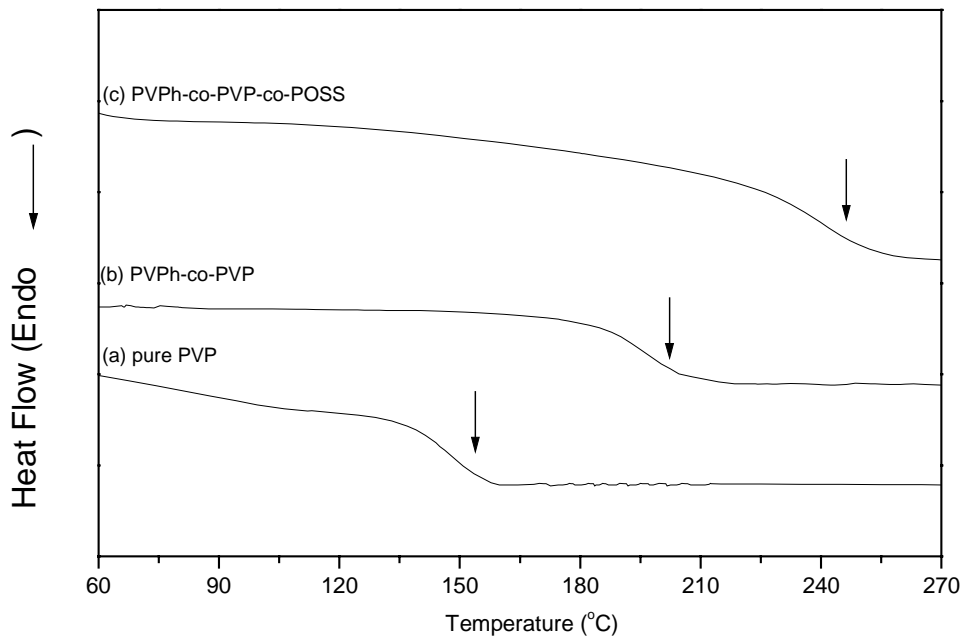
### 3. 研究成果討論

#### 3.1. 利用 POSS 與高分子間的氫鍵作用力提高熱性質

圖五為 PVP 透過高分子間及 POSS 的作用，提高其玻璃轉移溫度，如圖六所展示的 DSC 圖，加入 POSS 之後可提高將近 50°C 的玻璃轉移溫度。



圖五: Structure of PVPh-co-PVP-co-POSS



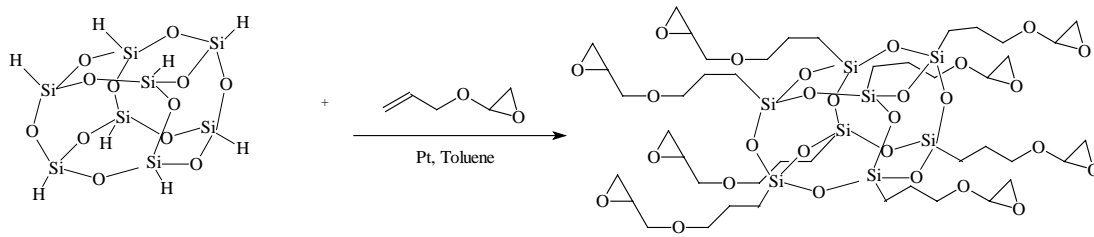
圖六: PVPh-co-PVP-co-POSS 的 DSC 圖譜

#### 3.2. 利用 POSS 奈米複合材料提高環氧樹脂的熱性質

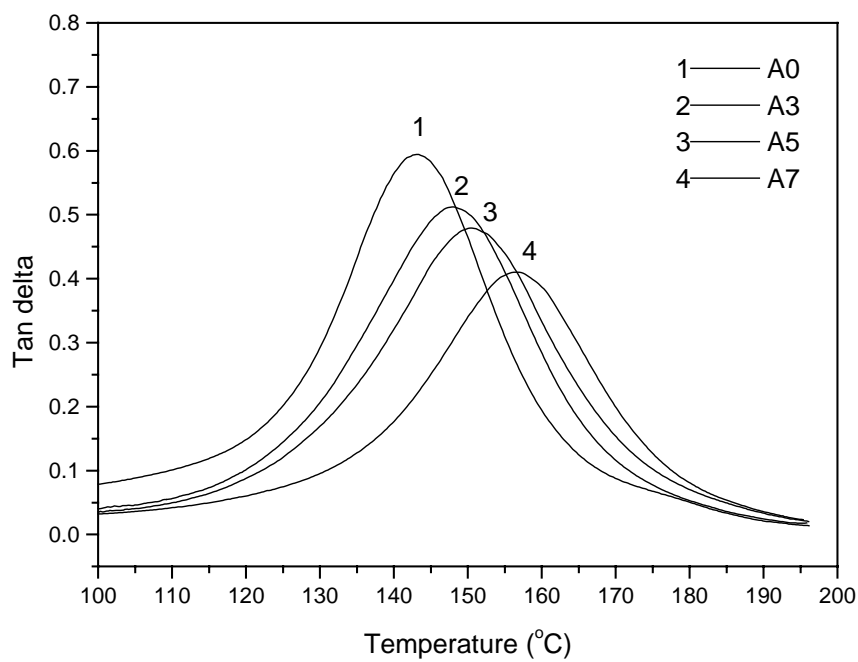
首先我們成功了利用 hydrosilylation 合成了具有八個環氧基的 POSS，其反應步驟如圖七所示。而圖八為加入不同比例的環氧樹脂 POSS 的動態機械圖譜(DMA)，我們發現隨著 POSS



的加入，可以提高 DGEBA 系列的環氧樹脂提高 20 至 30°C 的玻璃轉移溫度(phr 的環氧樹脂 POSS)，此方法為利用 UV-Curing 照光反應。



圖七:環氧基 POSS 的合成方法



圖八:環氧樹脂-POSS 奈米複合材料的 DMA 圖譜

#### 4. 結論

以上為本實驗近三在此領域的相關研究，事實上我們也已經成功的製備了不同POSS官能基的單體，如酚類，醇類，壓克力、苯乙烯、benzoxazine等官基。而在過去數年來，POSS相關領域的研究人員相對的愈來愈多，國內學術界及業界已有不少人開始投入此領域研究。但事實上POSS的材料離實際的應用可能還有一段距離，其主要的原因就是其單體的取得成本太高。如自己本身能具有合成POSS相關單體的技術，相信其價格應該可以降低。而事實上這也是目前研究此領域的關鍵技術。

#### 5. 成果自評

在這三年的工作中，我們首先提出了POSS為一種氫鍵作用的受體，此一發現讓我們在後續的研究當中，發展出了一套如何利用此一特性來增加高分子的熱性質及一些物理性質等。因此，在近三年的研究當中，發表了十一篇論文在多面體聚矽氧烷奈米材料的研究中整理如下：

1. Hongyao Xu, Shiao-Wei Kuo and Feng-Chih Chang "Significant Glass Transition Temperature Increase Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Copolymer through Hydrogen Bonding", Polymer Bulletin, 2002, 48, 469-474.
2. Hongyao Xu, Shiao-Wei Kuo, and Feng-Chih Chang, "Preparations, Thermal Properties and Tg Increase Mechanism of Inorganic/Organic Hybrid Polymers Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)", Macromolecules, 2002, 35, 8788-8793.
3. Hongyao Xu, Shiao-Wei Kuo and Feng-Chih Chang, "Glass Transition Temperatures of Poly(hydroxystyrene-co-vinylpyrrolidone-co-isobutylstyryl polyhedral oligosilsesquioxanes)", Polymer, 2002, 43, 5117-5124.
4. Hongyao Xu, Shiao-Wei Kuo, Chih-Feng Huang and Feng-Chih Chang "Poly(acetoxy styrene-co-isobutylstyryl POSS) Nanocomposites: Characterization and Molecular Interaction", Journal of Polymer Research, 2002, 9, 239-244.
5. Hongyao Xu, Shiao-Wei Kuo, Chih-Feng Huang and Feng-Chih Chang "Characterization of poly(vinyl pyrrolidone-co-isobutylstyryl polyhedral oligomeric silsesquioxane) nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science 2004, 91, 2208-2215.
6. Yuan-Jyh Lee, Shiao-Wei Kuo, Wu-Jang Huang and Feng-Chih Chang "Miscibility, specific interactions, and self-assembly behavior of phenolic/polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrids" Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 2004, 42, 1127-1136.
7. Ding-Ru Yei, Shiao-Wei Kuo, Yi-Chi Su and Feng-Chih Chang "Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from inorganic POSS-treated montmorillonite" Polymer 2004, 45, 2633-2640.
8. Yuan-Jyh Lee, Shiao-Wei Kuo, Yi-Che Su, Jem-Kun Chen, and Feng-Chih Chang "Syntheses, thermal properties, and phase morphologies of novel benzoxazines functionalized with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites" Polymer 2004, 45, 6321-6331.
9. Wen-Yi Chen, Yen-Zen Wang, Shiao-Wei Kuo, Chih-Feng Huang, Pao-Hsiang Tung, Feng-Chih Chang "Thermal and Curing Kinetics of Nanomaterials Formed from

POSS-Epoxy and Meta-Phenylenediamine” *Polymer* 2004, 45, 6897-6908.

10. Yuan-Jyh Lee, Jieh-Ming Huang, Shiao-Wei Kuo, Jian-Shing Lu, and Feng-Chih Chang “*Polyimide and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites for Low-dielectric Applications*” *Polymer* 2004, in press.
11. Shiao-Wei Kuo, Han-Ching, Lin, Yuan-Jyh Lee, Chih-Feng Huang and Feng-Chih Chang “*Hydrogen Bonding Interaction between Phenolic Resin and Octa(acetoxystyryl) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (AS-POSS) Nanocomposites*” *Polymer*, 2004, submitted

## 6. 參考文獻

- (1). (a) Burke, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1677. (b) Burke, W. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4403, (c) Burke, W. *J. Org. Chem.* **1949**, 71, 109.
- (2). Ning, X.; Ishida, H. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1994**, 32, 1121.
- (3). Higginebottom, H. P. U. S. Patent **1985**, 4501864.
- (4). (a) Agag, T.; Takeichi, T. *Macromolecules* **2001**, 34, 7257. (b) Kim, H. J.; Brunoyska, Z. B.; Ishida, H. *Polymer* **1999**, 40, 1815. (c) Rimdusit, S.; Ishida, H. *Polymer* **2000**, 41, 7941.
- (5). 郭文法，納米複合材料加工應用，工業材料，125 期。
- (6). Homepage of Hybrid Plastic Company
- (7). Xu, H.; Kuo, S. W. Chang, F. C. *Polymer* **2002**, 43, 5117.