

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

多面體聚矽氧烷改質高分子材料之合成與鑑定(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-009-017-

執行期間：91年08月01日至92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：精簡報告

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 92 年 5 月 21 日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

中華民國 92 年 5 月 20 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫期中報告

Preparation of NSC Project Reports

計畫編號：NSC 90-2216-E-009-026

執行期限：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

主持人：張豐志 國立交通大學應用化學研究所

一、中文摘要

奈米級複合材料之研究與應用在近年來受到廣泛的注意，其發展從以往只靠二級作用力轉變成藉由共價鍵作用力將奈米補強材料與高分子材料來做結合，以致於有更廣泛的應用性。

本論文首先合成新型 benzoxazine 單體(allyl benzoxazine)，經結構鑑定後利用 hydrosilylation 反應將 allyl benzoxazine 單體接到多面體矽氧烷寡聚物(POSS)上，由傅立葉紅外光光譜和 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜鑑定後確定含有 benzoxazine 官能基的 POSS 單體已經被成功地合成出來。

其次，將不同重量比例的新型 POSS 單體和 P-a type 與 B-a type 兩種不同型態的 benzoxazine 單體利用溶劑法摻合，抽乾溶劑後，使用 DSC 以(1)Dynamic method (1、5、10、20 /min 不同的升溫速率)和(2)Isothermal method (分別在 160、180、200、220 恆溫四小時)這兩種方法試驗，透過這兩種不同的方法取得最佳交聯程度的升溫條件和在各種不同溫度下的反應級數與反應速率常數的關係，並利用 Kissinger、Ozawa 和 Kamal 三種不同的模式分別計算出反應的活化能為 85.14、86.99、120.94 KJ/mol。

由於新型 POSS 單體具有交聯劑的作用，在經過與不同型態的 benzoxazine 單體熱交聯後，其熱性質得到大幅的提升，玻璃轉移溫度的提升與耐熱性質程度的增加，其改善的效果都較之前利用 Clay 顯著。

關鍵詞：聚矽倍氧烷，功能性高分子合成

Abstract

The research and application of nanocomposites have been more and more

attractive recently.

New type of benzoxazine monomer (allyl benzoxazine) was synthesized. The new monomers were detected by IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra. After confirming the structure of the monomer, it was used to the next synthesized process.

In order to incorporate the POSS particles into PBZZ systems, novel POSS particles were synthesized. Allyl benzoxazine that was connected with Q^8M^8 particles through Pt catalyst is known as hydrosilylation method.

Solvent method was used to prepare polybenzoxazine-POSS hybrids. Dsc was used to study thermal curing kinetics analysis. The tattle heat of the reaction (300.09 W/g) was determined by dynamic method (heating rate at 1, 5, 10, 20°C/min). And conversion extent was considered by isothermal method (isothermal at 160, 180, 200, 220°C for 4hr) that when the curing temperature rises from 160°C to 220°C gradually, its reaction conversion (α) increases from 0.48 to 0.93. Kissinger, Ozawa, and Kamal models were used to calculate activated energy of the thermal reaction. 85.14 and 86.99 KJ/mol of activated energy were obtained from Kissinger and Ozawa models respectively. Using autocatalytic reaction model, Kamal model, got the activated energy, 120.94KJ/mol.

The nature of cross linking agent improves glass transition temperature to 50~75 . Because of the inorganic nature of POSS particles the degradation temperature promotes ca. 20 for P-a type system and 40 for B-a type PBZZ system. As to thermal stability, with increasing POSS intent, the char yield increased by 20%. In the other words, new type of PBZZ/POSS nanocomposites suggests the reduction of polymer flammability.

Keywords: POSS, Nanocomposites

二、緣由與目的

近年來高分子材料由於其廣泛的應用性，已成為每個人生活中不可或缺的必需品。每種高分子都有其獨特的優異性質適用於各種不同的領域，例如剛性、韌性、吸水性、導電性、彈性等。

高分子複合材料一般是將無機材料的特性，如強度、硬度、尺寸安定性及光電活性導入有機高分子材料中，而得到同時具有無機材料的剛性與有機材料的韌性的新材料。

自一九九零年起，奈米科技逐漸成為人們所知的科技領域；而在1995年時，歐洲方面更指出「今後十年，奈米技術的開發將成為僅次於晶片製造的世界第二大製造業」；到底什麼是奈米科技呢？簡單的說，奈米科技為奈米尺寸下的科學技術。

奈米 (nano meter)，為一長度的單位 ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)，相當於三到四個原子

串聯起來的長度；在其尺度下，一般的科學理論與技術均已不適用，這是由於在奈米尺寸下的物理性質與在普通尺寸下的物理性質全然不同，舉例來說，金在一般尺寸下是呈現金黃色的，但是，當金在奈米尺寸下卻呈現與一般印象中截然不同的紅色，其熔點也較一般尺寸下的金大幅下降。

高分子奈米複合材料具有可以充分發揮分子層級的結構特性，除了有補強材料的低含量的優點之外(少於5wt%)，並兼具高強度、高剛性、高耐熱性、低吸水性等性質。

隨著科技的進步，奈米複合材料的演變也由以往的依靠弱鍵結力如氫鍵、凡得瓦力的作用力，到目前可以藉由共價鍵將奈米補強材料與高分子材料來做鍵結，以致於有更廣泛的應用性。

DSC結果與分析

(1) 動態法(Dynamics method)：

在動態法中，我們利用加熱速率1、5、10、20 /min來做掃描藉此觀察在不同加熱速率下其放熱峰的關係，由DSC掃描圖上不難觀察到當加熱速率越快時其放熱峰峰頂的溫度 T_p 也就越高，這是由於當加熱速率快時其熱量雖然也已經傳到樣品上，但是樣品卻來不及完成反應，這也導致了其放熱峰較低溫時延後的結果。

再對不同加熱速率的放熱峰積分，其結果列於表4-1，可以觀察到當加熱速率愈快時所放出的熱量較加熱速率慢的為低，在此，我們以加熱速率1 /min所放出的熱量(300.09J/g)為完全交聯時所需的能量。

(2) 恆溫法(Isothermal method)：

在恆溫法中我們不加任何催化劑用160、180、200、220 等四種不同的加熱溫度對樣品進行熱交聯反應，由於在DSC分析圖上只觀察到一個放熱峰，說明了只有一個化學反應在進行，而且交聯溫度愈低其放熱峰愈晚出現。

在不同的溫度下，交聯的反應的速率也不同，其關係式如下列所表示：

$$\frac{dr}{dt} = \frac{(dH/dt)_{iso}}{\Delta H_{rxn}} = \frac{(dH/dt)_{iso}}{300.09}$$

其中 $(dH/dt)_{iso}$ 為恆溫法時DSC的曲線軌跡，而在轉換速率 $\left(\frac{dr}{dt}\right)$ 對時間的關係圖上說明了在高溫下其轉換速率較低溫的時候較快，反應的時間自然也較短。

在轉換速率 $\left(\frac{dr}{dt}\right)$ 與轉換率(α)的關係圖上(如圖4-8所示)發現在各個不同溫度下最大反應速率發生在0.2094 (160)與0.3113 (220)之間，符合了自催化反應落在0.2至0.4之間的關係，這證明了此開環交聯系統為一種自催化反應。

對不同交聯溫度下的轉換率與時間做圖，當溫度由160 增加到220 時，轉

換率也由47.79%增加至92.63%說明了在較高溫下其轉換率較高。

動力學分析

在本次動力學討論中主要分成非等溫動力分析以及等溫動力學分析，在非等溫動力學分析中主要利用Kissinger模式以及Ozawa模式；由於在恆溫試驗中證明了此反應為一種自催化反應，因此在等溫動力學分析中則是利用了Kamal關係式，此關係式主要是描述自催化反應的模式。

(1) Kissinger模式

利用Kissinger模式計算反應動力學的參數可以不需要考慮反應速率常數，對於求取的活化能有較為正確的結果，如數學式所示：

$$-\ln\left(\frac{\dot{a}}{T_p^2}\right) = -\ln\left(\frac{ZR}{Ea}\right) + \frac{Ea}{RT_p}$$

利用不同的加熱速率(\dot{a})可以取得不同的放熱峰峰質的溫度(T_p)，之後再以 $\ln(\dot{a}/T_p^2)$ 對 $1/T_p$ 作圖，得到一直線如圖4-11所示，求得的直線斜率就為 $(-Ea/R)$ ，將斜率乘上氣體常數 R 之後得到活化能 $Ea=85.14$ KJ/mol。

(2) Ozawa模式

Ozawa模式是另外一種常被用來計算動力學參數的模式，與Kissinger模式一樣被用來分析非等溫動力學而且也不需要考慮反應速率常數，如數學式表示：

$$Ea = \frac{-R \Delta \ln S}{1.052 \Delta(1/T_p)}$$

以 $\Delta \ln S$ 對 $\Delta(1/T_p)$ 作圖的直線斜率為 $\frac{-1.052Ea}{R}$ ，進而求得活化能 Ea ，在取得其直線的斜率之後得到活化能為86.99 KJ/mol。

(3) Kamal模式

由轉換速率 $d\dot{a}/dt$ 與轉換率(\dot{a})的關係圖上映證此熱交聯系統為一種自催化反應，而Kamal模式的反應速率式可以由下列方程式表示：

$$\frac{dr}{dt} = kr^m(1-r)^n$$

\dot{a} 為轉換率， k 為反應速率常數， $m+n$ 為反應級數，不過轉換率在反應停止後往往不會到達1，而是小於1，故將數學式修正後得到：

$$\frac{dr}{dt} = kr^m(r_{\max} - r)^n$$

若將數學式重排可以得到：

$$\ln\left(\frac{(dr/dt)}{(r_{\max} - r)^n}\right) = \ln k + m \ln r$$

$$\ln\left(\frac{(dr/dt)}{kr^m}\right) = n \ln(r_{\max} - r)$$

利用疊代的方法求出 m 、 n 、 k 的值，當疊代至 n 值 $|n_{i+1} - n_i| < 0.01$ 時則停止疊代，獲得的 m 、 n 、 k 的值列於表 4-3，我們可以得知其反應級數介於 3.509 至 4.503 之間。

而在不同的反應溫度下， a_{\max} 不同，反應速率常數 k 也不同，其可以利用 Arrhenius equation 描述：

$$k = Z \exp(-Ea/RT)$$

其中 Z 為常數， Ea 為反應的活化能， R 為氣體常數， T 為絕對溫度。

將方程式取自然對數之後得到：

$$\ln k = \ln Z - Ea/RT$$

經過恆溫的試驗之後，可以得到各個不同溫度下的反應速率常數，再以 $\ln k$ 對 $1/T$ 做圖得到一直線，如圖 4-13 所示，其中 T 為不同的交聯溫度，而直線的斜率為 $-Ea/R$ ，求得其反應的活化能 $Ea = 120.94 \text{ KJ/mol}$ 。

計畫成果自評

奈米級複合材料之研究與應用在近年來受到廣泛的注意，其發展從以往只靠二級作用力轉變成藉由共價鍵作用力將奈米補強材料與高分子材料來做結合，以致於有更廣泛的應用性。

本論文致力於新型 POSS 奈米顆粒的合成並與 PBZZ 系統交聯，針對其熱交聯動力學與熱性質方面的研究做探討。

截至目前為止，我們已經做了一系列 POSS 相關的單體，並已經有具體結果報告投稿至國際性 SCI 期刊，共計四篇被接收及數篇在審查中，POSS 對高分子改質確實有具體的功效，因此本實驗室嘗試合成不同官能基之 POSS 並對其共聚物做性質的探討，相信未來有實用化的淺力。

發表期刊論文：

1. Hongyao Xu, Shiao-Wei Kuo and Feng-Chih Chang "Significant Glass Transition Temperature Increase Based on Polyhedral Oligomeric Silsequioxane (POSS) Copolymer through Hydrogen Bonding" Polymer Bulletin, 2002, 48, 469.
2. Hongyao Xu, Shiao Wei Kao, Juh-Shyong Lee 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.

3. Hongyao Xu, Shiao Wei Kuo, and Feng-Chih Chang, "Glass Transition Temperature of Poly(hydroxystyrene-co-vinylpyrrolidone-co-isobutylstyryl polyhedral oligosilsesquioxanes)", *Polymer*, 2002, 44, 3021.
4. Hongyao Xu, Shiao-Wei Kuo, Chih-Feng Huang, and Feng-Chih Chang "Poly(acetoxystyrene-co-isobutylstyryl POSS) Nanocomposites: Characterization and Molecular Interaction" *Journal of Polymer Research- Taiwan*, 2002, 9, 409.
5. Hongyao Xu, Shiao-Wei Kuo, and Feng-Chih Chang, "Characterization of PVP-POSS Organic/Inorganic Hybrids", *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, submitted