

星型 POSS/PMMA 复合材料的 ATRP 合成及其热性能研究^{*}

刘 磊 王文平^{**} 揭晓晓 曹恒明 费 明

(合肥工业大学化学工程学院 合肥 230009)

摘 要 以 γ -氯丙基三乙氧基硅烷为原料合成八官能团 γ -氯丙基多面体低聚倍半硅氧烷(POSS),以该 POSS 为引发剂,通过原子转移自由基聚合(ATRP)合成具有星型结构的 POSS/PMMA 复合材料.通过傅立叶红外(FTIR)、核磁共振(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)和 X-射线衍射(XRD)等手段对 POSS 和 POSS/PMMA 的化学组成和结构进行了表征,结果表明已经合成八官能团 γ -氯丙基 POSS,POSS/PMMA 复合材料具有分子设计的预定结构,且复合材料的分子结构得到了较好的控制.通过 ATRP 法实现了 POSS 在聚合物中的单分散.此外,TGA 的研究表明,POSS 的引入提高了聚合物的热稳定性.

关键词 多面体低聚倍半硅氧烷(POSS),原子转移自由基聚合(ATRP),复合材料,热稳定性

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是一种具有三维结构的有机-无机纳米粒子,其内部由 Si 和 O 组成无机骨架,外部连接有机基团^[1~3].人们通过物理共混或化学共聚的方法合成 POSS/聚合物纳米复合材料,该材料不但保持高分子材料的优点,如低廉的价格、良好的加工性能等,而且还具有一些新颖的性能,如耐热性^[4,5]、阻燃性^[6]、低介电性^[7,8]等,大大拓展了高分子材料的应用领域.

为了更好地研究 POSS/聚合物纳米复合材料的结构与性能的关系,具有结构规整的 POSS/聚合物纳米复合材料的合成成为关键一环.而采用原子转移自由基聚合(ATRP)合成的聚合物具有规整的结构,且聚合物的分子量可以人为调控、分子量分布窄^[9,10].此外,ATRP 还具有单体适用广、反应条件不十分苛刻等特点^[11].到目前为止,采用 ATRP 法制备 POSS/聚合物纳米复合材料的报道很少. Matyjaszewski^[12]等采用 ATRP 法制备了中间为聚丙烯酸丁酯、两端为聚甲基丙烯酸环戊基 POSS 的三嵌段共聚物,并观察到该嵌段共聚物具有一些独特的性能.

本文以 γ -氯丙基三乙氧基硅烷为原料,采用硅烷水解法得到八官能团 γ -氯丙基 POSS,并表征了 POSS 的结构,结果与理论一致;而后,利用 γ -氯丙基 POSS 为原子转移自由基聚合多官能团引发剂,得到八臂星型 POSS/PMMA 复合材料.

1 实验部分

1.1 主要试剂

γ -氯丙基三乙氧基硅烷,荆州市江汉精细化工有限公司,纯度为 98%;甲基丙烯酸甲酯(MMA),上海凌峰化学试剂有限公司,使用前除去阻聚剂和水,减压蒸馏后低温密封保存备用;2,2'-联吡啶(Bpy),国药集团化学试剂有限公司,用正己烷重结晶;氯化亚铜(CuCl),上海试剂一厂,使用冰醋酸洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 3 次,真空干燥后避光保存;四氢呋喃(THF),在钠丝和二苯甲酮存在下蒸馏.

1.2 八氯丙基 POSS 的合成

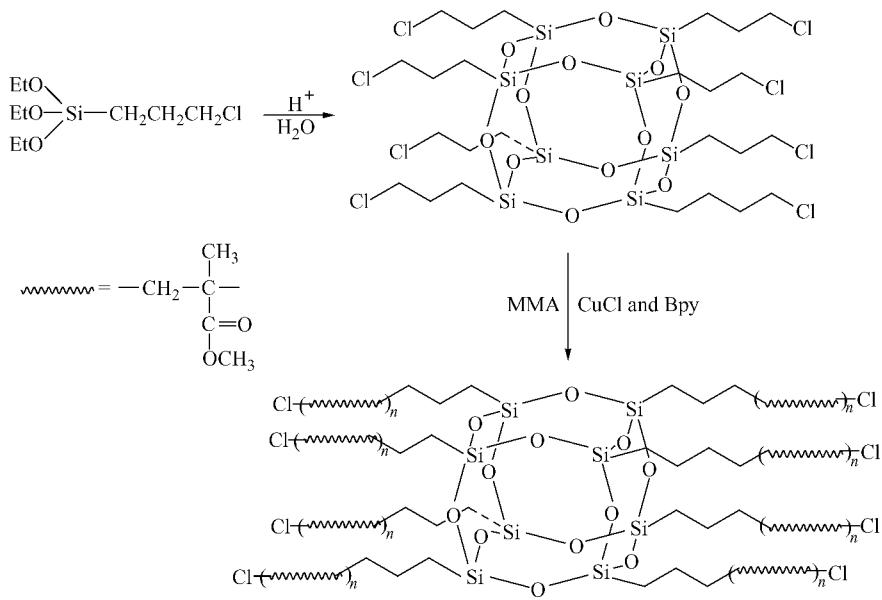
POSS 的合成路线如示意图 1 所示.在烧瓶中依次加入 30 mL γ -氯丙基三乙氧基硅烷,50 mL 无水乙醇和 10 mL 蒸馏水,然后再加入浓盐酸调节 pH 值为 3.0.在 60℃ 下磁力搅拌反应 5 天后,过滤得到白色晶体,用无水乙醇洗涤数次后真空干燥,即得产物,产率为 28%.

1.3 POSS/PMMA 复合材料的合成

在封管中分别加入 POSS (0.01 g)、Bpy (0.036 g)、CuCl (0.0076 g)、MMA (2.0 mL) 和甲苯 (2.0 mL) (其中 POSS、CuCl 和 Bpy 按照摩尔比 1:8:24)、小磁子,经过液氮冷冻、抽真空、解冻 3 个循环后封管.在 110℃ 下反应至预定时间后,将封管中的产物用大量四氢呋喃溶解.溶液过中性氧化铝柱以除去催化剂,再浓缩后,加入大量甲醇

^{*} 2008-12-18 收稿,2009-02-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 50673023)和合肥工业大学学生创新基金(基金号 XS08032)资助项目;

^{**} 通讯联系人,E-mail:wap@hfut.edu.cn



Scheme 1 Synthesis route of POSS/PMMA composite

沉淀,得到白色固体. 真空干燥后得到产物.

1.4 测试仪器及条件

FTIR 测定采用 EQUINOX 555 红外光谱仪;
¹H-、¹³C- 和 ²⁹Si-NMR 采用 AVAN300 CE 在 25℃ 下进行测定,溶剂为 CDCl₃,TMS 为内标;分子量和分子量分布采用 Waters 515 进行测试,THF 为流动相,流速 1 mL/min,以单分散的 PS 为标样;X 射线衍射测试仪器为 M18XHF-SPA (CuKα,λ = 15406 nm),测试范围为 5°~45°;TGA 测试采用的仪器为 Diamond TG PerkinElmer,在空气中测定,升温速率为 10 K/min,温度范围从室温到 600℃.

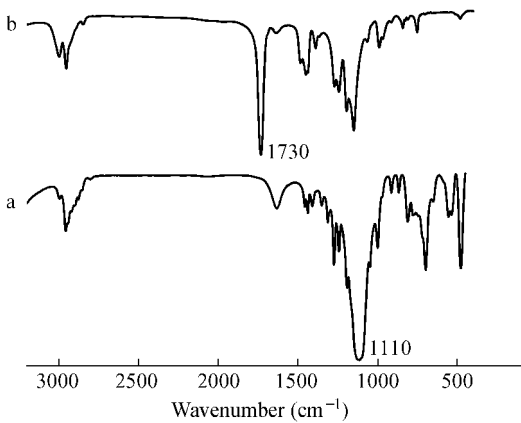


Fig. 1 FTIR spectra of POSS (a) and POSS/PMMA (b)

2 结果与讨论

2.1 八氯丙基 POSS 结构表征

图 1(a) 为 POSS 的红外图谱,其中在 1110 cm⁻¹ 处为 POSS 的特征峰,由 Si—O—Si 不对称伸缩振动导致的^[13];图 2(a)、图 3 和图 4 分别为 POSS 的¹H-、¹³C 和 ²⁹Si 的 NMR 图谱,在图 2(a) 中,化学位移 δ = 3.52,1.87 和 0.80 处的峰对应为氯丙基上 3 种 H 质子;同样的,在图 3 中化学位移 δ = 9.39,26.30 和 46.94 对应于氯丙基上 3 个 C 原子;在图 4 中,化学位移 δ = -67.0 处出现单峰,表明产物中的所有 Si 元素的化学环境相同^[14].

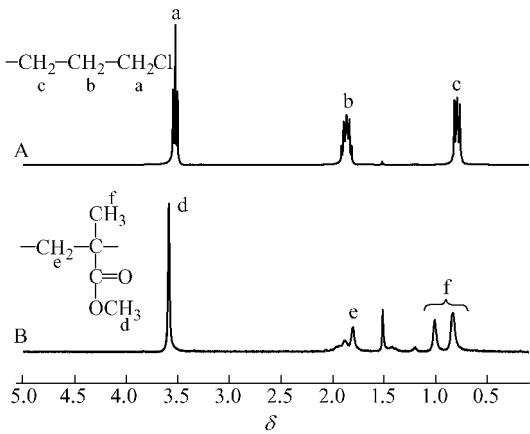


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of POSS (A) and POSS/PMMA (B)

为了进一步确定 POSS 的结构,我们采用 GPC 和 XRD 对 POSS 进行表征. 图 4 中有 POSS

的 GPC 图谱,通过计算得到 POSS 的分子量为

1000,与理论保持一致,分子量分布系数为 1.01. 图 5 为 POSS 的 XRD 图谱,图中有 5 个特征吸收峰, $2\theta = 7.34^\circ, 9.14^\circ, 12.02^\circ, 21.94^\circ$ 和 23.02° , 对应的 d -spacing 分别为 1.203, 0.967, 0.736, 0.405 和 0.386 nm,显示出 POSS 的聚集体具有斜六方晶体结构,与文献[15,16]报道一致. 因此,我们采用硅烷水解法得到了八氯丙基 POSS.

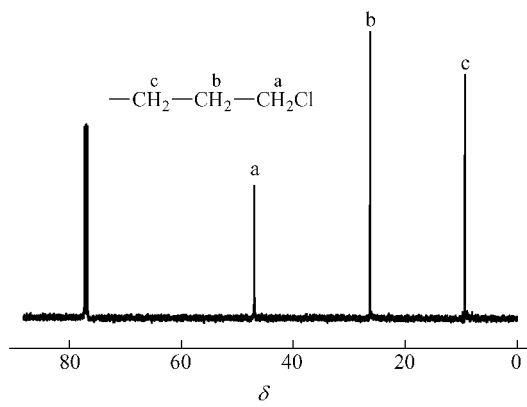


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectrum of POSS

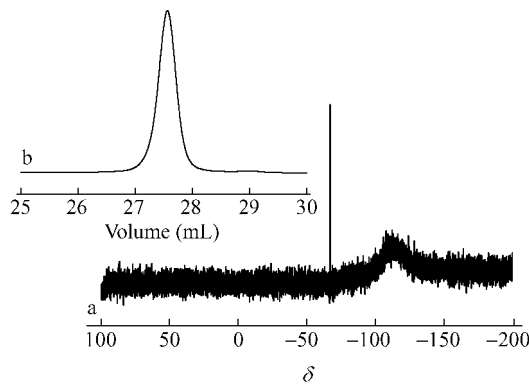


Fig. 4 ^{29}Si -NMR spectrum (a) and GPC (b) curve of POSS

2.2 星型 POSS/PMMA 复合材料的结构表征

采用八官能团 γ -氯丙基 POSS 为多官能团引发剂,MMA 为单体,得到了星型 POSS/PMMA 复合材料,反应条件与结果见表 1.

Table 1 Experimental conditions and thermal stability parameters of POSS/PMMA composites

No.	Time (h)	$M_{n,\text{GPC}}$	$M_{w,\text{GPC}}$	PDI ^a	Conversion (%)	T_d^b (°C)	Char yield ^c (%)
1	6	79600	95400	1.20	40	303	2.0
2	11	120700	138400	1.14	60	281	0.4

Synthesis condition: $n_{\text{monomer}} : n_{\text{POSS}} : n_{\text{CuCl}} : n_{\text{Bpy}} = 2000 : 1 : 8 : 24$;
^a M_w/M_n ; ^b T_d was defined at the temperature of 5% weight loss;
^c Char yield was collected at 500°C.

图 1(b) 为 POSS/PMMA 复合材料的 FTIR 图

谱, 1730 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 对应的吸收峰,POSS 的特征吸收峰会与 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的吸收峰有部分交迭^[17];图 2 (b) 为 POSS/PMMA 复合材料的 ^1H -NMR 谱图,从图中可以发现,PMMA 中的质子对应的核磁共振峰为 d、e 和 f,而 POSS 上氯丙基的 α 位质子对应的峰消失,我们可以初步断定 POSS 已经引发 MMA 聚合. 图 5(b) 为复合材料的 XRD 图谱,在 $2\theta = 15.60^\circ$ 处有个宽峰出现,这是由无定形的 PMMA 导致的^[18],而 POSS 的特征峰消失,这说明 POSS 已经被均匀地分散到 PMMA 中.

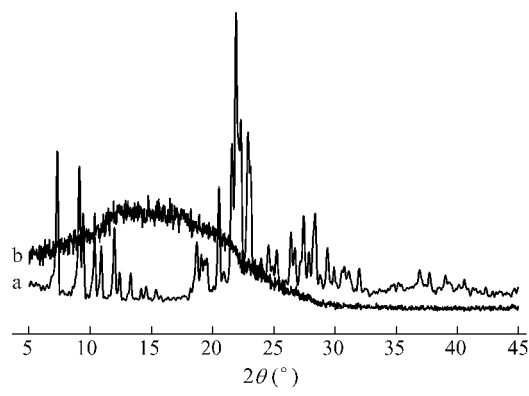


Fig. 5 XRD curves of POSS (a) and POSS/PMMA (b, No. 1 as shown in Table 1)

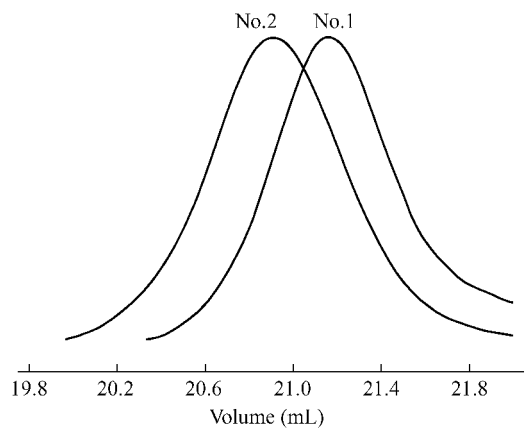


Fig. 6 GPC curves of POSS/PMMA (Samples of No. 1 and No. 2 as shown in Table 1)

图 6 为复合材料的 GPC 图谱. 聚合物的分子量随着反应时间的增加而越大,此外分子量分布系数均较小(分别为 1.20 和 1.14),说明 POSS/PMMA 复合材料的结构得到了较好的控制.

2.3 POSS/PMMA 复合材料的热稳定性

采用热失重来研究 POSS/PMMA 复合材料的热性能,纯 PMMA 作为参照. 图 7 为各种物质的 TGA 图谱. 随着 POSS 含量增多,POSS/PMMA 复

合材料的 T_d 不断升高,从 281℃ 升高到 303℃. 此外,当温度升高到 410℃ 时,PMMA 已经完全分解,而 POSS 和 POSS/PMMA 还有残留;当温度升

高到 500℃ 时,产物分别还有 2.0% 和 0.4% 的残留,由此可见,POSS 的引入使得聚合物的热稳定性得到明显的提高,这是由于复合材料在燃烧的过程中,在材料的表面形成一个 SiO_2 保护层,阻止复合材料的进一步热分解^[19~21].

3 结论

采用硅烷水解法,以 γ -氯丙基三乙氧基硅烷为原料合成八氯丙基多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS),并利用原子转移自由基聚合法将 POSS 分散到 PMMA 中,得到星型 POSS/PMMA 复合材料,实现了 POSS 在聚合物中的单分散. 此外,通过 TGA 分析,发现 POSS 的加入有利于聚合物热稳定性的提高.

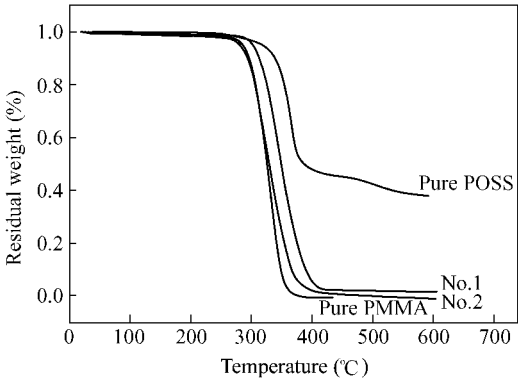


Fig. 7 TGA curves of POSS and polymers

REFERENCES

1 Abad M J, Barral L, Fasce D P, Williams R J. *Macromolecules*, 2003, 36: 3128 ~ 3135

2 Bizet S, Galy J, Gérard J F. *Polymer*, 2006, 47: 8219 ~ 8227

3 Wang Wenping(王文平), Liu Lei(刘磊), Wang Hualing(王华林). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2007, 23(4): 246 ~ 249

4 Carroll J B, Waddon A J, Nakade H, Rotello V M. *Macromolecules*, 2003, 36: 6289 ~ 6291

5 Zhang Z P, Liang G Z, Wang X L. *Polym Bull*, 2007, 58: 1013 ~ 1020

6 Liu L, Hu Y, Song L, Nazare S, He S Q, Hull R. *J Mater Sci*, 2007, 42: 4325 ~ 433

7 Chen Yiwang(陈义旺), Nie Huarong(聂华荣), Chen Lie(谌烈), Kang Yantang(康燕铮). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (6): 807 ~ 812

8 Lee Y J, Huang J M, Kuo S W, Lu J S, Chang F C. *Polymer*, 2005, 46: 173 ~ 181

9 You Y Z, Hong C Y, Wang W P, Wang P H, Lu W Q, Pan C Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 7140 ~ 7145

10 Xu X F, Zhang G, Shi T F, Han Y C, An L J. *Polymer*, 2007, 48: 2489 ~ 2495

11 Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990

12 Pyun J, Matyjaszewski K, Wu J, Kim G M, Chun S B, Mather P T. *Polymer*, 2003, 44: 2739 ~ 2750

13 Jerman I, Vuk A S, Kozelj M, Orel B, Kovac J. *Langmuir*, 2008, 5029 ~ 5037

14 Liu Y H, Yang X T, Zhang W A, Zheng S X. *Polymer*, 2006, 47: 6814 ~ 6825

15 Leu C M, Chang Y T, Wei K H. *Chem Mater*, 2003, 15: 3721 ~ 3727

16 Waddon A J, Coughlin E B. *Chem Mater*, 2003, 15: 4555 ~ 4561

17 Xu H Y, Yang B H, Wang J F, Guang S Y, Li C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 5308 ~ 5317

18 Markovic E, Matisons J, Hussain M, Simon G P. *Macromolecules*, 2007, 40: 4530 ~ 4534

19 Wu J, Haddad T S, Kim G M, Mather P T. *Macromolecules*, 2007, 40: 544 ~ 554

20 Zhang J, Xu R W, Yu D S. *Euro Polym J*, 2007, 43: 743 ~ 754

21 Liu L, Wang W P. *Polym Bull*, 2009, 62: 315 ~ 325

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION AND THERMAL PROPERTIES OF A STAR-SHAPED POSS/PMMA COMPOSITE

LIU Lei, WANG Wenping, JIE Xiaoxiao, CAO Hengming, FEI Ming

(School of Chemical and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract A star-shaped poly(methyl methacrylate) with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as a core was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP), using octa(γ -chloropropyl) POSS as an initiator and CuCl/2,2'-bipyridine as catalyst system. Octa(γ -chloropropyl) POSS was prepared in methanol through the hydrolysis and condensation of γ -chloropropyltriethoxysilane, and a yield of 28% was obtained. The well-defined structures of POSS and POSS/PMMA composite were fully characterized by FTIR, NMR, GPC and XRD, with results showing POSS molecule was successfully formed, and the mono-dispersion of POSS was achieved by ATRP, meaning that there was only one POSS molecule in a polymer chain. The polydispersity indices (PDI) of POSS/PMMA composite with different polymerization time were 1.20 and 1.14, according to the measurement of GPC. The TGA results indicated the thermal stability of POSS/PMMA composite enhanced from 281°C to 303°C with the increase of POSS content, which was due to the incorporation of POSS molecules.

Keywords POSS, ATRP, Composite, Thermal stability