

# 多乙烯基硅氧烷笼形倍半硅氧烷的合成及性能

杭孝东 周燕 沈学宁 黄发荣 杜磊

(华东理工大学国防材料工程研究所,上海 200237)

**文 摘** 采用三氯硅烷水解缩合法合成了含八氢基的笼形倍半硅氧烷 ( $T_8H_8$ ),并用  $T_8H_8$ 合成了多乙烯基硅氧烷笼形倍半硅氧烷 (DVS-POSS)树脂,采用 FT-IR、 $^1H$ -NMR、 $^{29}Si$ -NMR 等手段对其结构进行了表征;探讨了  $T_8H_8$ 与二乙烯基硅氧烷 (DVS)的加成反应。研究表明,固化的 DVS-POSS具有良好的耐热性能,  $T_d^5$  超过 530 ;DVS-POSS树脂复合材料具有优良的介电性能,在 9.75 MHz下,  $\epsilon'$  为 3.02,  $\epsilon''$  为  $2.4 \times 10^{-3}$ 。

**关键词** 笼形倍半硅氧烷,二乙烯基硅氧烷,加成反应,耐热树脂

## Synthesis and Properties of Polyvinylsiloxane-Silsesquioxane

Hang Xiaodong Zhou Yan Shen Xuening Huang Farong Du Lei

(Institute of Advanced Materials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** The resin of polyvinylsiloxane-silsesquioxane is a new organic /inorganic hybrid material with high performance. Octahydrosilsesquioxane ( $T_8H_8$ ) was synthesized by hydrolytic condensation of trichlorosilane, and was used to produce a polyvinylsiloxane-silsesquioxane (DVS-POSS) resin.  $T_8H_8$  and DVS-POSS resin were characterized by FT-IR,  $^1H$ -NMR and  $^{29}Si$ -NMR. The addition reaction of  $T_8H_8$  and Divinylsiloxane (DVS) was also studied. TGA showed that cured DVS-POSS have excellent thermal stability and the  $T_d^5$  is more than 530 . The composite of DVS-POSS have good dielectric property, the dielectric constant is 2.4 and dielectric loss is  $2.4 \times 10^{-3}$ .

**Key words** Octahydrosilsesquioxane, Divinylsiloxane, Addition reaction, Heat-Resistant resin

### 1 前言

笼形倍半硅氧烷 (POSS)是一类新型的有机/无机杂化材料,其通用的分子结构式为  $(RSiO_{1.5})_8$ ,这类化合物具有规则的体型结构并可实现多官能化,合成的多种倍半硅氧烷树脂具有显著的热稳定性、良好的介电性能以及较小的密度等特点<sup>[1-2]</sup>。

POSS可通过共混、接枝或共聚等方法引入到聚合物中,从而提高聚合物材料的热性能、力学性能或介电性能等。台湾的 Chyi-Ming Leu等人合成了单氯苯基 POSS,并成功引入到 BMI树脂,制备了低介电的改性 BMI树脂<sup>[3]</sup>;日本的 Toshiaki Kobayashi等人合成含八氢基的六面体 POSS与二乙炔基苯共聚,制备了具有优异热性能的共聚树脂,其热分解温度  $T_d^5$  高达 1 000<sup>[4]</sup>。本文采用三氯硅烷水解缩合法合成了含八氢基的笼形倍半硅氧烷 ( $T_8H_8$ ),采用 FT-IR、 $^1H$ -NMR、 $^{29}Si$ -NMR 等方法对其结构进行表征;并利用  $T_8H_8$ 与二乙烯基硅氧烷 (DVS)的加成反

应,合成了多乙烯基硅氧烷笼形倍半硅氧烷 (DVS-POSS)树脂,表征 DVS-POSS树脂的结构和性能及其复合材料的介电性能。

### 2 实验

#### 2.1 原料

正己烷,分析纯,上海菲达工贸有限公司和桥分公司;三氯氢硅,上海棱光实业股份有限公司(98%);甲醇,分析纯,上海振兴化工一厂;甲苯,无水三氯化铁,浓盐酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二乙烯基硅氧烷,上海华润化工公司(99%);四氢呋喃,分析纯,国药集团化学试剂有限公司,用前干燥。

#### 2.2 表征

FT-IR在 NICOLET 5SXC红外光谱仪上测定; $^1H$ -NMR、 $^{29}Si$ -NMR在 AVANCE DRX500核磁共振仪上测定,氘代苯为溶剂;DSC在 NETZSCH DSC204 差示扫描量热仪上测得,  $N_2$ 气氛,  $10^\circ C/min$ ;热失重分

收稿日期:2007-10-16;修回日期:2007-12-29

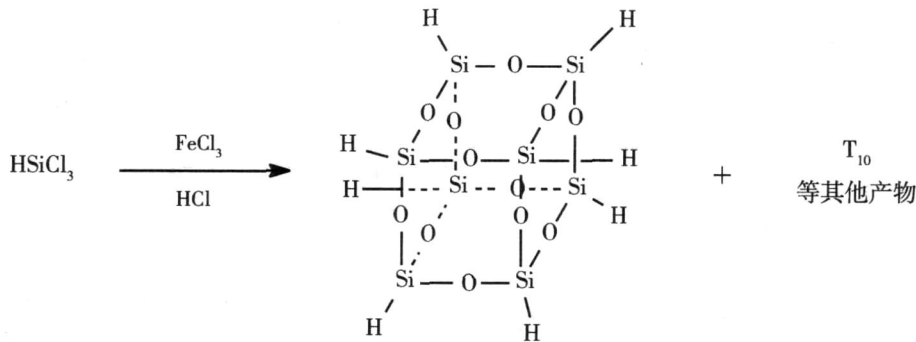
作者简介:杭孝东,1982年出生,硕士研究生,主要从事特种树脂及其复合材料的研究工作。E-mail: fhuanglab@ecust.edu.cn

析 (TGA) 在 METTLER TGA /SDTA851 上测得, N<sub>2</sub> 气氛, 10 /min。

### 2.3 T<sub>8</sub>H<sub>8</sub> 的合成及表征

将 25 g 三氯化铁和 10 mL 浓盐酸加入三口烧瓶中, 随后加入 20 mL 甲醇; 将 25 mL 甲苯以及 175 mL 正己烷也加入三口烧瓶中, 搅拌 30 min; 将 10 mL HSiCl<sub>3</sub> 溶于 75 mL 正己烷, 在 6 h 内缓慢滴加到烧瓶中。滴加完毕后, 继续快速搅拌 1 h。反应过程中控

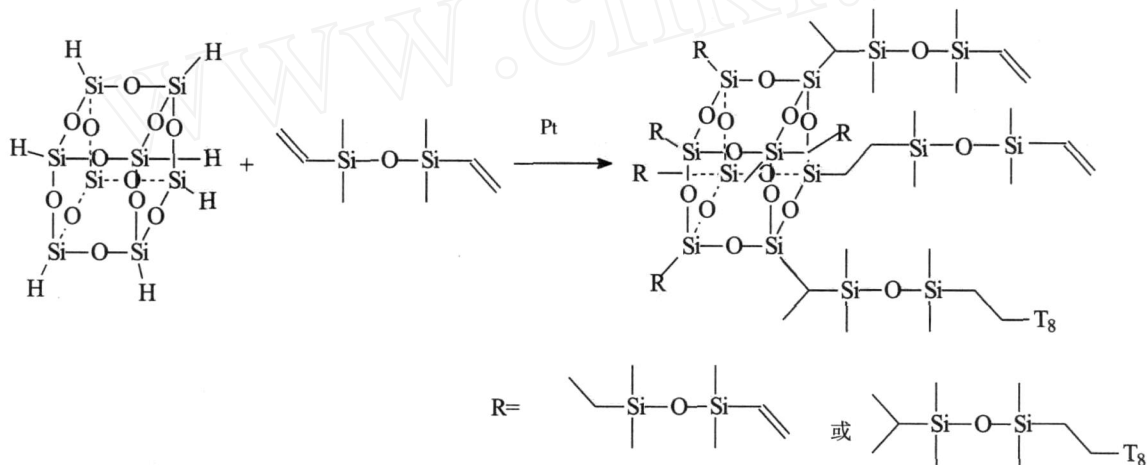
制体系温度不高于 60, 反应在 N<sub>2</sub> 保护下进行。反应完成后, 分离正己烷层, 将带有少量棕黄色晶体的正己烷层过滤, 滤液加入 5 g 无水 CaCl<sub>2</sub> 和 7 g 无水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 搅拌过滤, 将过滤所得液体 45 减压蒸馏, 浓缩至刚好有晶体析出, 转入冰箱冷却, 收集晶体, 再用正己烷洗涤 2 次, 得到白色的固体产物, 产率 17%。T<sub>8</sub>H<sub>8</sub> 的合成方程式如下:



### 2.4 DVS-POSS 树脂的合成

准确称取 0.50 g T<sub>8</sub>H<sub>8</sub> 并倒入 100 mL 三口烧瓶, 加入 20 mL 无水 THF, 搅拌溶解, 加入 1.75 g DVS, 滴加一定量的 Pt 催化剂, 70 回流反应 12 h, 冷却至室

温, 加入 4 mg 三苯基磷, 搅拌 1 h, 过滤除去 Pt 催化剂, 滤液经旋蒸除溶剂, 得到无色黏稠液体。加成反应方程式如下:



实验主要研究了催化剂的使用量和反应时间对加成反应的影响, 选用 Pt 的量为 0.01%、0.2% (占 T<sub>8</sub>H<sub>8</sub> 的质量分数), 每 3 h 取样作红外分析, 跟踪反应程度。

### 2.5 复合材料的制备

按规定尺寸裁剪石英纤维, 称取纤维质量, 按纤维树脂 = 63 : 37 准确称取树脂, 树脂用适量四氢呋喃溶解制成树脂胶液, 将裁剪好的石英纤维放入树脂胶液, 放入通风橱, 溶剂自然挥发, 胶布 60 真空干燥 3 h, 待用。将胶布放入 120 的压机, 预热 30 min, 开始缓慢加压 (0.1 MPa/min) 至 3 MPa, 然后按 120 /2 h + 150 /2 h + 180 /2 h + 210 /2 h + 宇航材料工艺 2008 年 第 3 期

250 /4 h 的工艺固化。

## 3 结果与讨论

### 3.1 T<sub>8</sub>H<sub>8</sub> 的表征

采用 FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>29</sup>Si-NMR 等方法对合成产物的结构表征结果如下: 红外在 2 296 和 860 cm<sup>-1</sup> 处分别出现单峰, 是 Si-H 键的伸缩振动和弯曲振动峰, 1 120 cm<sup>-1</sup> 处为 Si-O 键的伸缩振动峰; <sup>1</sup>H-NMR 在 4.20 处出现单峰, <sup>29</sup>Si-NMR 在 -84.8 处出现单峰, 上述峰值都与文献 [5~6] 报道相符。

### 3.2 T<sub>8</sub>H<sub>8</sub> 与 DVS 加成反应

#### 3.2.1 催化剂对反应的影响

图 1 是催化剂质量分数分别为 0、0.1%、0.2% 时反应 12 h 后产物的红外图谱。

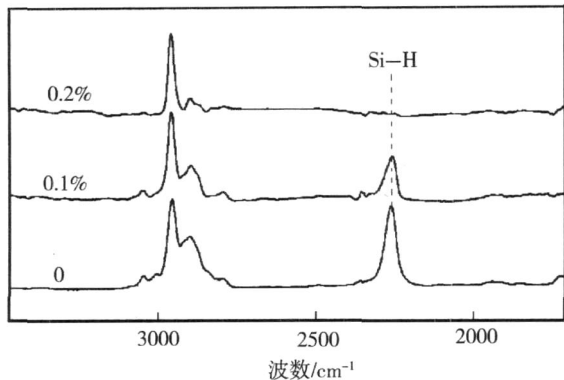


图 1  $T_8H_8$  与 DVS 加成反应产物红外谱图

Fig 1 FT - IR spectra of products after addition reaction

由图可以看出,催化剂使用量为 0 和 0.1% 时,在  $2290\text{ cm}^{-1}$  左右的 Si-H 没有完全消失,并且其强度随着催化剂量的增加而减弱,当加入 0.2% 的催化剂,红外谱图上未出现 Si-H,说明反应已完全。由此可知,催化剂的增加可提高加成反应的活性。

### 3.2.2 反应时间对加成反应的影响

图 2 为添加 0.2% 催化剂时,经过不同反应时间后产物的红外谱图,可以看出反应 9 h 后,产物的红外谱图上未见 Si-H 峰出现,反应 12 h 后产物的红外谱图与 9 h 无明显差异,说明 9 h 内加成反应已完全。

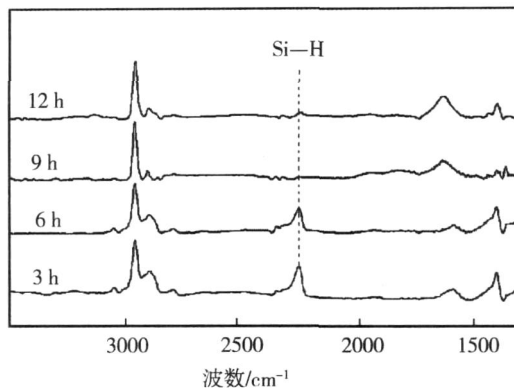


图 2  $T_8H_8$  与 DVS 加成反应产物红外谱图

Fig 2 FT - IR spectra of products after addition reaction

### 3.3 DVS - POSS 树脂的表征

图 3 为 DVS - POSS 树脂的  $^1\text{H}$  - NMR 谱图,图 3 中,处于 5.7 ~ 6.2 之间的三个峰为乙烯基峰,而在 1.0 和 0.1 左右出现的峰为  $-\text{CH}_3$  峰,在 1.4 附近出现的为  $-\text{CH}_2-$  峰,在 1.8 处出现的为  $-\text{CH}$  峰。Si-H 与乙烯基加成反应时,一般同时存在两种类型的加成反应。根据  $^1\text{H}$  - NMR 分析结果,在 1.0 出现的  $-\text{CH}_3$  峰和 1.8 处出现的  $-\text{CH}$  峰即为加成反应形成的,其理论积分面积比应该为 3:1,实际为 3.4:1,基本符合理论计算值。

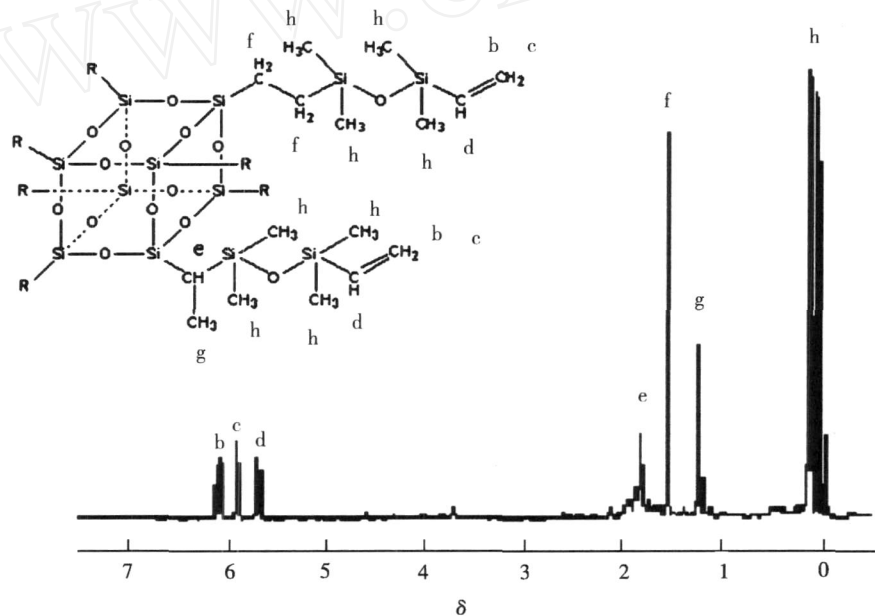


图 3 DVS - POSS 的  $^1\text{H}$  - NMR 谱图

Fig 3  $^1\text{H}$  - NMR spectra of DVS - POSS resin

在 1.4 处为加成反应生成的两个  $-\text{CH}_2-$  峰,其积分面积与反应的氢积分面积比为 3:2:1,说明加成反应比容易得多,这可能因为发生反应时,生成的甲基与 POSS 环形成较大的空间位

阻,不利于反应的进行。其中 e、f、g 三类氢均为烯键与 Si-H 加成而得,其积分面积与 b、c、d 的比为 11:7,理论值为 4:3,即有 70% 的 Si-H 与 DVS 的其中一个乙烯基发生加成反应,其他的 Si-H 同时和 DVS

的两个乙烯基发生反应。

DVS - POSS能较好地溶于甲苯、四氢呋喃、氯仿等常用低极性溶剂中,和  $T_8H_8$ 相比,溶解性大幅提高。DVS - POSS经 DSC分析表明,其起始固化温度为 131 ,固化峰温为 151 ,终止温度为 250 ,据此制定如下固化工艺: 100 / 2 h + 120 / 2 h + 150 / 2 h + 180 / 2 h + 210 / 2 h + 250 / 4 h。

### 3.4 DVS - POSS的流变性能

图 4为 DVS - POSS树脂流变性能,可以看出 DVS - POSS树脂在 30 ~ 145 内具有较低的黏度,说明树脂具有较大的加工窗口。

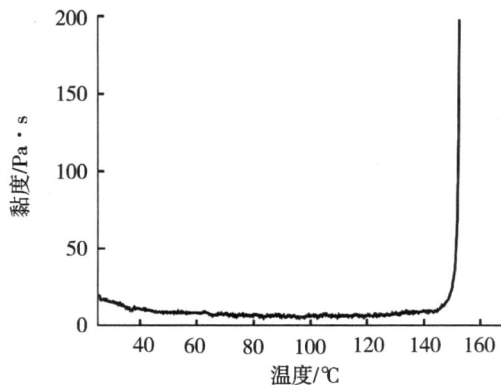


图 4 DVS - POSS树脂的黏温曲线

Fig 4 Viscosity-temperature curve of DVS - POSS resin

### 3.5 固化 DVS - POSS树脂的热性能

图 5为固化 DVS - POSS树脂的热失重分析曲线。

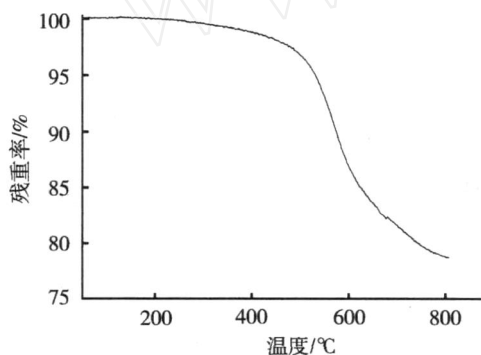


图 5 DVS - POSS的 TGA 曲线

Fig 5 TGA-curve of cured DVS - POSS

可以看出 DVS - POSS树脂  $T_d^5$ 为 530 , 800 残重率为 78.6% ,说明固化树脂具有较好的热稳定性。

### 3.6 复合材料介电性能

石英纤维增强的 DVS - POSS树脂复合材料具有优良的介电性能,在 9.75 MHz测试频率下,  $\epsilon'$ 为 3.02,  $\tan \delta$ 为  $2.4 \times 10^{-3}$ 。

### 4 结论

通过水解缩合法合成了  $T_8H_8$ ,并在 Pt催化剂催化下与 DVS加成反应制备了 DVS - POSS树脂,该树脂具有良好的溶解性,能溶解于四氢呋喃、甲苯等溶剂,且具有较低的固化温度,可在 130 固化,固化后树脂具有较高的热分解温度和残重率,  $T_d^5$ 达到 530 , 800 残重率超过 78%。石英纤维增强的复合材料具有优良的介电性能,在 9.75 MHz下  $\epsilon'$ 为 3.02,  $\tan \delta$ 为  $2.4 \times 10^{-3}$ 。

### 参考文献

- 1 Scot D W. Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes Journal of American Chemical Society, 1946; 68: 356 ~ 358
- 2 Baney R H, Itoh M, Sakaibara A. Silsesquioxanes Chem. Rev., 1995; 95: 1 409
- 3 Leu Chyiming, Chang Yaote, Wei Kungwa Polyimide-side-chain tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric film applications Chem. Mater., 2003; 15: 3 721
- 4 Toshiaki Kobayashi, Teruyuki Hayashi, Masato Tanaka Synthesis of highly heat-resistant soluble polymers through hydrosilylation polymerization between octakis (hydrosilsesquioxane) and diynes Chemistry Letter, 1998; 17 (3): 763
- 5 Markovic E, Matison J, Hussain M. Poly(ethylene glycol) octafunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane: WAXD and rheological studies Macromolecules, 2007; 40 (13): 4 530
- 6 CriveIb J, Malik R J. Synthesis of photoinitiated cationic polymerization of monomers with the silsesquioxane core Polym. Sci Part A : Polym. Chem., 1997; 35 (3): 407

(编辑 李洪泉)