

• 研究论文 •

七异辛基三羟基硅倍半氧烷及其锂盐的合成表征与 分子动力学模拟

赵贺一 梁嘉香 杨荣杰*

(北京理工大学材料学院 国家阻燃材料工程技术研究中心 北京 100081)

摘要: 高产率高纯度地制备了七异辛基三羟基硅倍半氧烷(iO-T₇)及其锂盐(iO-T₇-OLi)。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)和基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)多种手段对产物结构进行了系统表征,确认iO-T₇-OLi为锂盐二取代结构,拓展了不完全缩合POSS的结构类型。采用示差扫描量热分析(DSC)测定了iO-T₇和iO-T₇-OLi的玻璃化转变温度(T_g),在10 K/min的升温速率下分别为244.05和239.35 K,采用分子动力学(MD)模拟的iO-T₇和iO-T₇-OLi的 T_g 则分别为225.87和216.45 K,揭示了iO-T₇和iO-T₇-OLi的玻璃化转变行为。计算了iO-T₇和iO-T₇-OLi的径向分布函数,从分子间相互作用及链运动方面进行了详细分析。

关键词: 多面体低聚硅倍半氧烷; 锂盐; 分子动力学模拟; 玻璃化转变温度

Synthesis and Molecular Dynamics Simulation of Isooctyltriethoxysilane and Its Lithium Salt Compounds

ZHAO He-yi, LIANG Jia-xiang, YANG Rong-jie*

(School of Materials Science & Engineering, National Engineering Research Center of Flame Retardant Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: Isooctyltriethoxysilane (iO-T₇) and its lithium salt compounds (iO-T₇-OLi) were prepared with high yield and high purity. The structures of the products were systematically characterized using diverse methods, including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR), and MALDI-TOF MS. It was confirmed that iO-T₇-OLi possesses a disubstituted lithium salt structure, thereby expanding the structural diversity of incompletely condensed POSS. The glass transition temperatures (T_g) of iO-T₇ and iO-T₇-OLi were determined via differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 10 K/min, yielding values of 244.05 and 239.35 K, respectively. Additionally, the T_g values derived from molecular dynamics (MD) simulations were 225.87 and 216.45 K, respectively, providing insights into the glass transition behaviors of the compounds. Furthermore, radial distribution functions for both iO-T₇ and iO-T₇-OLi were calculated, and a detailed analysis was performed considering intermolecular interactions and chain dynamics.

Keywords: Polyhedral oligomeric silsesquioxane; Lithium salt compounds; Molecular dynamics simulation; Glass transition temperature

引用: 赵贺一, 梁嘉香, 杨荣杰. 七异辛基三羟基硅倍半氧烷及其锂盐的合成表征与分子动力学模拟. 高分子通报, 2026, 39(5), 764–773.

2025-11-03 收稿, 2026-02-26 录用, 2026-04-09 网络出版

* 通信联系人: 杨荣杰, E-mail: yrj@bit.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.317

Citation: Zhao, H. Y.; Liang, J. X.; Yang, R. J. Synthesis and molecular dynamics simulation of isooctyltriethoxysilane and its lithium salt compounds. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2026**, 39(5), 764–773.

多面体低聚硅倍半氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)是一种三维的有机无机杂化硅氧烷,由Si—O组成无机骨架内核和有机取代基的外壳($\text{RSiO}_{1.5}$)_n^[1–4]。在各种POSS之中,不完全缩合的POSS因其Si—OH较高的活性和反应性,使其具有分子结构可设计性,因而引起很多研究者的兴趣^[5–7]。不完全缩合POSS通常是指具有多个Si—OH基团的POSS,其中最广受关注的是 $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$,称之为不完全缩合的缺角聚硅倍半氧烷或者三羟基聚硅倍半氧烷,简化式为 $\text{R}_7\text{T}_7(\text{OH})_3$,简称为 T_7 -POSS。有诸多研究将 T_7 -POSS应用于聚合物材料之中^[8–13]。

T_7 -POSS的合成方法主要是利用三烷氧基硅烷/三氯硅烷(RSiX_3 , $\text{X}=\text{OEt}$, OMe , Cl 等)进行水解缩合。通过改变R基团,控制催化剂的种类、溶剂的性质、温度、pH值等因素,可以制备出含有多种有机基团(R)、性能各异的 T_7 -POSS^[14–16]。Feher等^[17,18]利用环戊基/环己基/环庚基三氯硅烷在水/丙酮介质中的水解缩合合法合成了一系列 T_7 -POSS单体,合成周期较长,产率较低。Innocenzi等^[19]通过对3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷在高碱环境水解缩合,认为高碱性利于 T_7 -POSS的生成。Zhou等^[20]采用氢氧化锂作为催化剂,异丁基三甲氧基硅烷于丙酮溶剂中进行可控水解与缩合反应,成功制得异丁基三硅醇POSS,产率为73.8%。

基于 T_7 -POSS的3个Si—OH可以引入不同的金属元素,获得多种功能^[21–24]。Lee等^[25]采用苯基三烷氧基硅烷在NaOH催化作用下水解生成含钠七苯基POSS($\text{R}_7\text{T}_7(\text{ONa})_3$);反应时间过长时, $\text{R}_7\text{T}_7(\text{ONa})_3$ 结构会转变为 $\text{R}_8\text{T}_8(\text{ONa})_4$ 。Ye等^[26]以丙酮、甲醇为混合溶剂,以异丁基三乙氧基硅烷(*ibu*-TES)和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料,反应18 h,成功制得含锂七异丁基POSS(*ibu*- T_7 -Li-POSS)。Ye等^[27]则将短烷烃链($\text{i-C}_4\text{H}_9$)扩展为长烷烃链($\text{i-C}_8\text{H}_{17}$)和芳香族基团(C_6H_5),提出了水解、缩合和中和三步法,高效合成 T_7 -POSS,并分离出了含锂七苯基POSS。

异辛基 T_7 -POSS在涂层、聚合物中已有一定的应用研究^[28–31],在动物的止血、提高组织愈合率方面亦有特殊作用^[32–34]。目前,它在合成中还存在纯度不够的问题,其金属氧化物更是鲜有报

道。本研究在Ye^[27]的基础上,进一步优化了七异辛基三羟基硅倍半氧烷的合成工艺,提高了产率和产物纯度,成功分离出了 T_7 -POSS锂盐,详细分析表征了其结构特征。异辛基作为长烷基链,使异辛基 T_7 -POSS在室温下为透明液体,这种特异的自身结构使其可被视为一种类多聚物。通过示差扫描量热(DSC)分析,观察到2种产物存在玻璃化转变温度(T_g),这一现象在以往关于POSS的研究中鲜见报道。结合分子动力学模拟,本研究对2种 T_7 -POSS的 T_g 进行了深入分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

异辛基三乙氧基硅烷(*iOTES*),相对分子质量1184.2,纯度97%,购于湖北江瀚新材料股份有限公司;单水氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)和异丙醇,分析纯,购于上海麦克林生化科技有限公司;丙酮、浓盐酸和正己烷,分析纯,购于北京市通广精细化工公司。

1.2 测试仪器与表征方法

傅里叶变换红外光谱仪:型号Nicolet USA 6700 IR spectrometer,美国Nicolet公司,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数32次,检测范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

核磁共振仪:型号Avance 600-NMR(600 M),瑞士Bruker公司,检测时所用氘代试剂为氘代氯仿(CDCl_3)和氘代苯(C_6D_6)。

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪:型号Biflex III,瑞士Bruker公司。检测采用正离子模式,在检测过程中加入了含 Na^+ 和 K^+ 混合无机盐的 α -氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)为基质,以促进分子离子结构的形成。

示差扫描量热仪:型号DSC 204 F1,德国NETZSCH公司。在氮气氛围下,以5、10和15 K/min的升温速率从223 K升温至300 K,样品质量为5~10 mg。

1.3 异辛基三羟基POSS合成

在室温条件下,将130 mL丙酮,20 mL异丙醇,3.89 g的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和4.65 g去离子水依次加入500 mL的圆底三颈烧瓶中。随后,称取43.34 g的*iOTES*置于150 mL恒压滴液漏斗中备用。将

三颈烧瓶固定在配备磁力搅拌装置的油浴锅中, 安装温度计、回流冷凝管和上述装有 iOTES 的恒压漏斗至烧瓶上。开启油浴锅搅拌与加热, 设定反应温度为 75 °C。待体系升温至设定值并出现回流现象后, 开始缓慢滴加 iOTES, 调整滴加速度控制其在 30~40 min 内滴加完毕。反应体系在回流状态下持续搅拌反应 18 h, 完成 iOTES 的水解缩合反应。

反应结束后停止加热, 待烧瓶内混合物冷却至室温后, 缓慢滴加 1 mol/L HCl 溶液进行中和, 继续搅拌 2 h。中和过程中可观察到体系内逐渐有白色乳滴产生。随后, 向三颈烧瓶中加入正己烷进行萃取, 将混合物转移至分液漏斗中, 充分振荡混合, 之后静置分层, 分离下层液相部分。收集有机相, 用 50 mL 去离子水重复洗涤 3 次, 以去除水溶性杂质。所得产物置于 60 °C 鼓风烘箱中烘干, 最后得到黏性透明液体, 产物标记为 iO-T₇, 产率为 95.81%。相较于 Ye 等^[27]报道的产率 (89%), 该合成条件相对优化了产率。

1.4 七异辛基 POSS 锂盐合成

在 1.3 节 iOTES 水解缩合反应完成后, 取回流反应 18 h 后的混合物置于烧杯中, 缓慢加入适量去离子水并搅拌, 观察到体系内有白色乳滴形成。将所得混合物转移至分液漏斗中, 加入正己烷进行萃取, 充分振荡混合, 静置分层后收集有机相。随后用 50 mL 去离子水对有机相重复洗涤 3 次, 以彻底去除水溶性杂质及残留锂离子。将洗涤后的有机相置于 60 °C 鼓风烘箱中烘干, 最终获得黏性白色液体产物, 产物标记为 iO-T₇-OLi, 产率为 90.12%。

本实验所采用的合成路径如图 1 所示, iOTES 在混合溶剂中发生水解缩合反应, 得到不完全缩合的 POSS 锂盐 iO-T₇-OLi, 再经过 HCl 中和后即可转化为 iO-T₇。实验参考 Ye^[27] 的论文中采用的原料摩尔比 (iOTES:LiOH·H₂O:H₂O = 1.00:0.46:1.30), 在此基础上调整 LiOH·H₂O 和水的添加量, 最终

将反应体系中各原料摩尔比严格控制在 iOTES:LiOH·H₂O:H₂O = 1.00:0.60:1.65。该配比是决定产物结构与产率的关键因素, 比例的改变会导致副产物增多, 影响产率。

实验中所用的 LiOH·H₂O 在常温状态下不溶于丙酮和异丙醇, 但随着反应的进行, 能逐渐溶解于反应体系, 从而有效地控制了碱催化的进程, 维持反应的平稳进行; 同时, 强碱性条件下可以促进 iOTES 快速水解, 并引导缩合反应朝生成不完全缩合笼型结构的方向进行, 有利于形成不完全缩合笼型硅倍半氧烷。此外, 水的用量变化对 POSS 合成反应的影响较大。合成 T₈-POSS 的理论用水量为硅氧烷原料用量的 1.5 倍, 然而当水量接近该比值时, 反而会产生较多的副产物^[35]。因此, 本实验优化了 LiOH·H₂O 和水的用量, 旨在控制反应进程并抑制副产物的生成。

2 结果与讨论

2.1 iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的 FTIR 分析

图 2 为 iOTES、iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱图。图中 1080 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 伸缩振动的吸收峰, 表明形成了硅倍半氧烷特征结构。2950、2904、2869 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应异辛基中甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动峰, 1469 和 1365 cm⁻¹ 则是 C—H 的面内弯曲吸收峰。这些 C—H 特征吸收峰在 iOTES, iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 中均存在, 表明异辛基官能团在水解缩合及 HCl 中和过程中得以保留。同时还可以观察到, 相较于 iOTES 和 iO-T₇-OLi, iO-T₇ 在 3660~3035 cm⁻¹ 范围内有一羟基的宽吸收峰, 在 887 cm⁻¹ 处有一 Si—OH 强吸收峰, 表明 iO-T₇ 分子中存在未完全缩合的 Si—OH 结构。相比之下, iO-T₇-OLi 中未出现上述羟基特征峰, 说明其硅羟基已以 Si—OLi 形式存在。这符合 iO-T₇-OLi 和 iO-T₇ 的结构特征。FTIR 结果初步证明 2 种合成

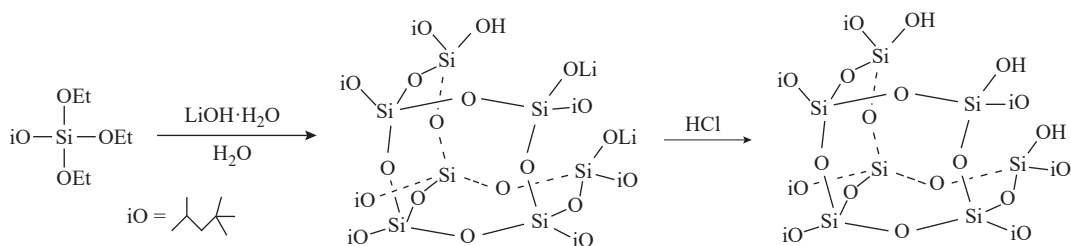
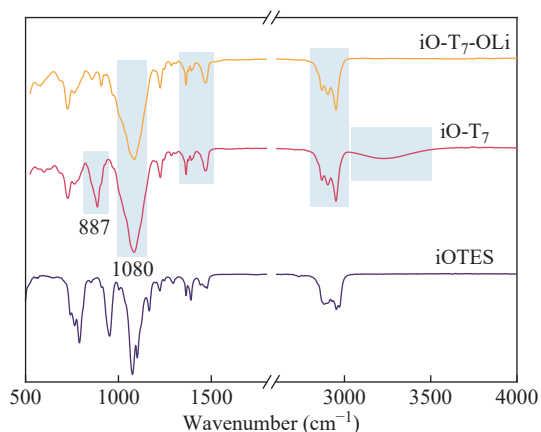


图 1 iO-T₇-OLi 和 iO-T₇ 的合成路径

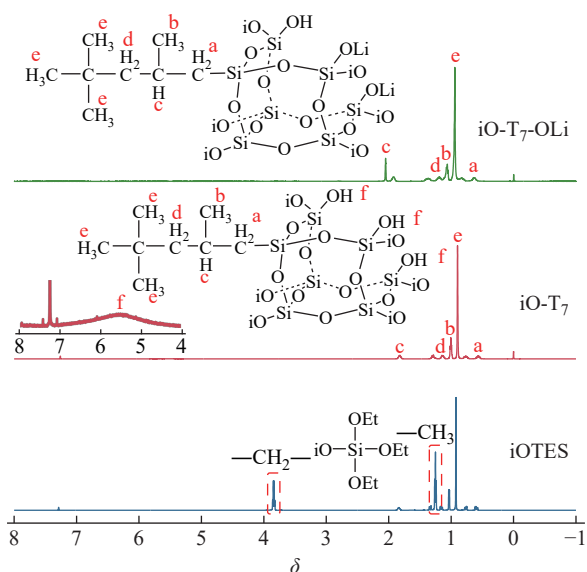
Figure 1 Synthetic routes of iO-T₇-OLi and iO-T₇

图2 iOTES、iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的 FTIR 光谱Figure 2 FTIR spectra of iOTES, iO-T₇ and iO-T₇-OLi

产物分别是带有 Si—OH 和 Si—OLi 的异辛基 T₇-POSS。

2.2 iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的 NMR 分析

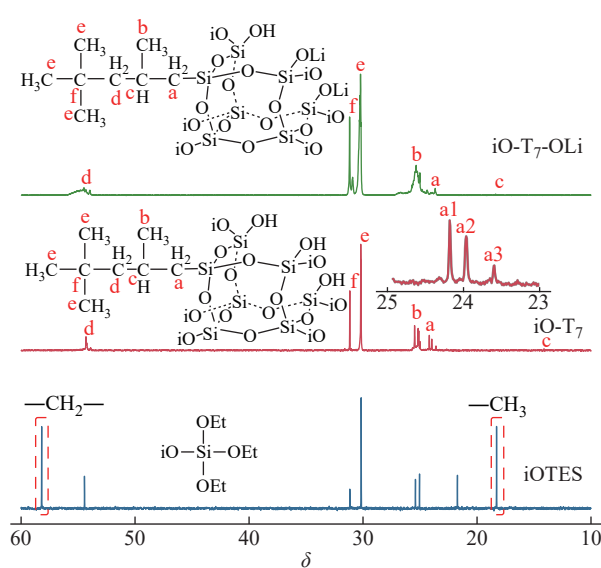
为精确分析产物 iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的化学结构, 对原料 iOTES 及 iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 进行了核磁共振波谱(NMR)分析。图3为 iOTES、iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的 ¹H-NMR 图谱。从分子结构可知, iOTES、iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 均含有异辛基链段。 $\delta=5.50$ 处的宽峰(f峰)定义其相对峰面积 1.00, 对应硅羟基上 3 个化学环境相同的氢质子峰(Si—OH); $\delta=0.56\pm0.20$ (a峰)相对峰面积 4.754, 对应与硅原子相连的亚甲基的氢质子峰(Si—CH₂); $\delta=1.01$ (b峰)相对峰面积 7.118, 对应甲基上的氢质子峰(C—CH₃); $\delta=1.83$ (c峰)相对峰面积 2.300, 对应次甲基上的氢质子峰

图3 iOTES、iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的 ¹H-NMR 谱图Figure 3 ¹H-NMR spectra of iOTES, iO-T₇ and iO-T₇-OLi

(CH—CH₃); $\delta=1.15\pm0.14$ (d峰)相对峰面积为 4.950, 对应与季碳相连的亚甲基上的氢质子峰[(CH₃)₃C—CH₂—CH]; $\delta=0.94$ (e峰)相对峰面积为 20.919, 对应季碳上甲基的氢质子峰[C—(CH₃)₃], 与结构式相吻合。iOTES 的谱图中, 乙氧基中的甲基(δ 约为 1.22)和亚甲基(δ 约为 3.82)的氢质子共振峰明显, 而在 iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 中, 这 2 处氢质子共振峰全部消失。乙氧基的消失表明其在反应过程中已完全水解, 并进一步发生了缩合反应, 形成了 Si—O—Si 骨架结构。这一结果与 FTIR 中 Si—O—Si 特征吸收峰的出现相互印证, 证实了水解缩合反应的彻底进行。在 iO-T₇ 的谱图中, 检测到 1 种活泼羟基氢(δ 约为 5.61), 而在 iO-T₇-OLi 的谱图中, 该区域未出现明显信号, 仅检测到异辛基上的质子共振峰。结果与 iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 结构式吻合。

iOTES、iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的 ¹³C-NMR 测试结果如图4所示。从三者分子结构可知, iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 仅保留异辛基链段。 $\delta=23.60\pm0.60$ (a峰)对应与硅原子直接相连的亚甲基碳(Si—CH₂); $\delta=25.00\pm0.48$ (b峰)对应甲基碳(C—CH₃); $\delta=14.12$ (c峰)对应次甲基碳(CH—CH₃); $\delta=54.31$ (d峰)对应与季碳相连的亚甲基碳[(CH₃)₃C—CH₂—CH]; $\delta=30.20$ (e峰)对应季碳上的甲基碳[C—(CH₃)₃]; $\delta=31.16$ (f峰)对应季碳[C—(CH₃)₃]。

在 iO-T₇ 的 ¹³C-NMR 谱中, 结构图中 a 代表的 C 原子呈 3 个明显的共振吸收峰, 分别为 $\delta=24.19$ 、23.97、23.60, 积分比例近似为 $A_{a1}:A_{a2}:A_{a3} = 3:3:1$

图4 iOTES、iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的 ¹³C-NMR 谱图Figure 4 ¹³C-NMR spectra of iOTES, iO-T₇ and iO-T₇-OLi

(3.08:3.03:1.00), 可推测这3个共振吸收峰分别对应应该C原子在iO-T₇中的3种不同化学环境。在iOTES的¹³C-NMR谱中, 乙氧基中的甲基(δ 约为58.19)和亚甲基(δ 约为18.29)的信号峰明显, 在iO-T₇和iO-T₇-OLi中全部消失。这一结果明确表明, iOTES分子中的乙氧基已在碱性水解-缩合反应过程中完全脱除, 符合产物结构特征。

iOTES、iO-T₇和iO-T₇-OLi的²⁹Si-NMR测试结果如图5所示。可以看到iOTES中在 $\delta=-45.68$ 处的硅共振峰在iO-T₇和iO-T₇-OLi中完全消失, 再一次证明了iOTES在反应过程中水解反应充分性和完全性。iO-T₇的谱图中出现了3个明显的共振吸收峰, 分别为 $\delta=-58.83$, -67.75 , -68.79 , 比例近似为 $A_a:A_b:A_c=1:3:3$ (1.00:3.02:2.75), 结合碳谱图分析可推测这3个共振吸收峰分别对应iO-T₇中3种不同化学环境的Si, 符合结构特征。iO-T₇-OLi则出现4个共振吸收峰, 与iO-T₇相比, 出现Si-OLi(δ 约为 -66.80)的信号峰, 比例近似为 $A_a:A_b:A_c:A_d=1:3:1:2$ (1.00:3.01:1.02:1.90)。这表明iO-T₇-OLi并非完全对称结构, 可推测iO-T₇-OLi为锂盐二取代的结构。

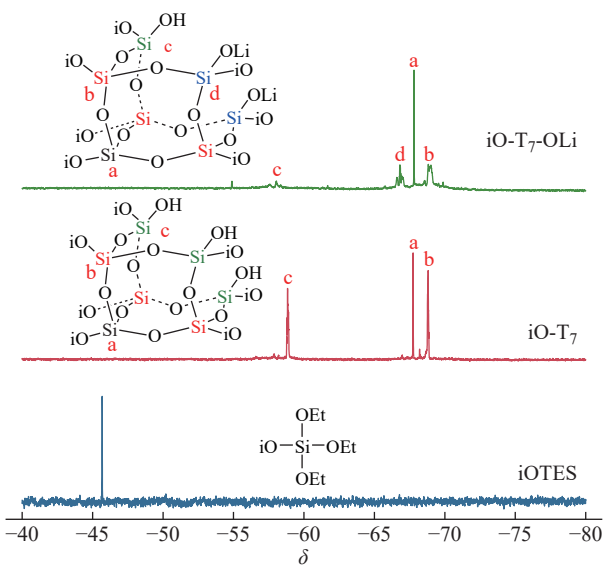


图5 iOTES、iO-T₇和iO-T₇-OLi的²⁹Si-NMR谱图

Figure 5 ²⁹Si-NMR spectra of iOTES, iO-T₇ and iO-T₇-OLi

2.3 iO-T₇和iO-T₇-OLi的MALDI-TOF MS分析

为进一步精确分析iO-T₇和iO-T₇-OLi的化学结构, 对其进行了基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)测试。在测试过程中为促进分子离子的形成, 基质中的Na⁺或K⁺可能会与待测物质的分子相结合, 导致最终所得结果

为[M+H]⁺、[M+Na]⁺或[M+K]⁺的形式。

图6为iO-T₇和iO-T₇-OLi的MALDI-TOF MS测试结果。1207.6是分子质量为1184.2的iO-T₇分子离子化后加和Na⁺后出现的峰($M_{iO-T_7} + Na^+$), 1223.6是 $M_{iO-T_7} + K^+$ 的峰。且未观察到其余杂峰, 说明所制得的iO-T₇具有较高的纯度。对图6的iO-T₇-OLi, 1191.2是 $M_{iO-T_7-OLi} + Na^+$ 的峰。由于iO-T₇-OLi的2个Li⁺会被激发掉, 使得体系内带有Li⁺, 且失去了Li⁺后的iO-T₇-OLi就变成了iO-T₇, 所以最后iO-T₇-OLi的分子离子峰是由相对分子质量为1184的iO-T₇加上1个Li⁺所得。此外, 在1000~1500 *m/z*存在少量强度较低的杂峰, 说明在最终的iO-T₇-OLi中仍存在微量的杂质。在合成过程中, iO-T₇-OLi和杂质锂盐均在丙酮-异丙醇溶剂中溶解, 给锂盐POSS的提取带来了困难。利用锂盐水溶性低的特性, 在合成中通过控制水量, 以水为不良溶剂促使锂盐POSS从有机相中分离出来。此过程使质谱测试中出现了一些分子量相近的化合物杂质。析出的锂盐中间体在后续处理中表现出良好的稳定性, 从而得到iO-T₇-OLi。

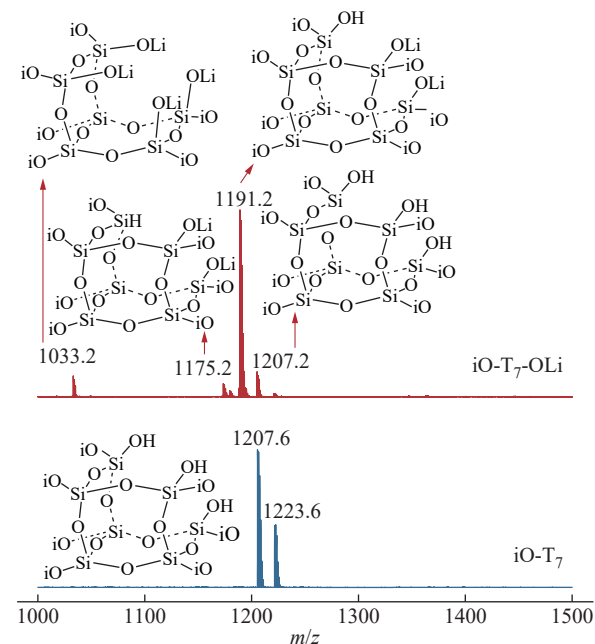


图6 iO-T₇和iO-T₇-OLi的MALDI-TOF MS谱图

Figure 6 MALDI-TOF MS of iO-T₇ and iO-T₇-OLi

2.4 iO-T₇和iO-T₇-OLi的玻璃化转变温度

POSS有机无机杂化的分子结构是同时拥有刚性Si-O-Si笼型骨架和柔性有机取代基的特殊结构。虽然iO-T₇和iO-T₇-OLi为分子量明确的低聚物, 但由于其有机基团为长链烷烃的异辛基,

其结构在一定程度上可视为类多聚物。同时,它们在常温下为高黏度的液体,其是否在低温下存在玻璃化转变温度是值得研究的,其链段运动行为亦是我们关心的重点。本节采用分子动力学模拟和DSC测试的方法探究iO-T₇和iO-T₇-OLi的玻璃化转变温度(T_g)。

首先,采用Materials Studio 2019^[36]进行分子动力学(MD)模拟。在COMPASSII力场下^[37],构建了iO-T₇和iO-T₇-OLi的分子模型,如图7所示。模型先于NPT系综下,在300~450 K进行退火处理。退火后在298 K, 1.01×10^5 Pa下使用NPT和NVE 2个系综对分子模型进行弛豫,弛豫时长为25 ps。最后得到的2个元胞模型,如图8所示,密度分别为1.002和1.033 g/cm³。

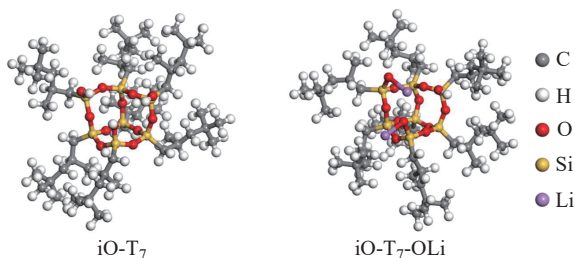


图7 iO-T₇和iO-T₇-OLi的分子模型

Figure 7 Molecular models of iO-T₇ and iO-T₇-OLi

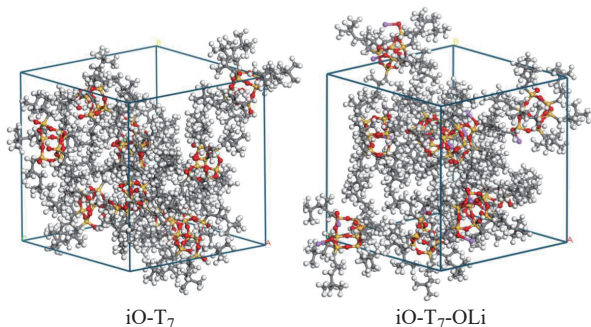


图8 iO-T₇和iO-T₇-OLi的元胞模型

Figure 8 Molecular unit cells of iO-T₇ and iO-T₇-OLi

根据自由体积理论,先将元胞模型升温到350 K并进行10 ps的平衡,随后,以350 K为初始温度,向下每隔10 K进行1次NPT系综下的弛豫,每次弛豫时间设置为10 ps,获得各温度下的比体积。通过拟合比体积-温度曲线,如图9(b)和图10(b)所示,得到了iO-T₇和iO-T₇-OLi的模拟 T_g 值。

图9(a)为iO-T₇的示差扫描量热(DSC)测试曲线,分别采用5、10和15 K/min的升温速率,所对应的 T_g 测量值分别为240.65、244.05和244.65 K,

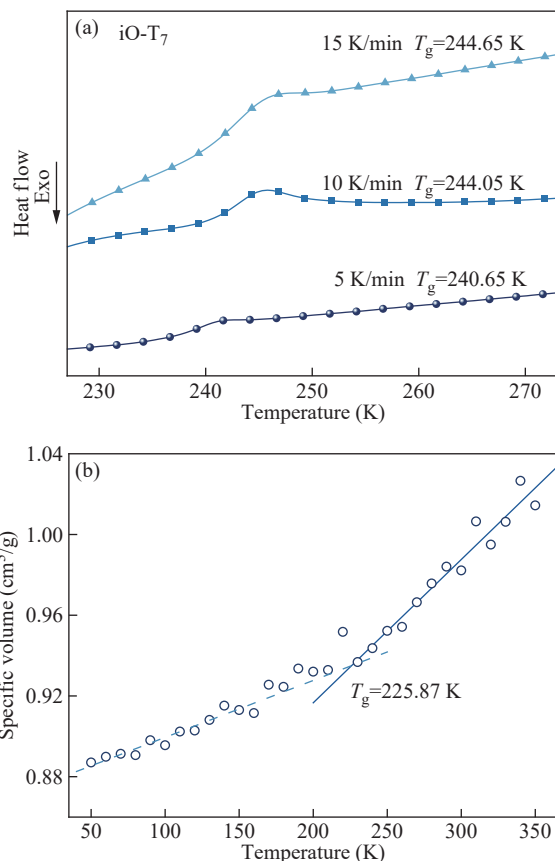


图9 iO-T₇的(a) DSC曲线和(b)玻璃化转变温度MD计算结果

Figure 9 DSC curves of (a) iO-T₇ and (b) calculation results of glass transition temperature MD

符合随升温速率升高,测得 T_g 值增大的规律^[38]。iO-T₇的模拟 T_g 值为225.87 K,该计算值与DSC在10 K/min升温速率下的测量值 $T_g = 244.05$ K相对误差值仅为7.4%。

图10(a)为iO-T₇-OLi的DSC测试曲线,在5、10和15 K/min的升温速率下, T_g 分别为237.65、239.35和240.35 K。iO-T₇-OLi的模拟 T_g 值为216.45 K,该计算值与DSC在10 K/min升温速率下的测量值 $T_g = 239.35$ K相对误差值为9.6%。

对比图9(b)与图10(b)中所提供的比体积-温度关系可知,在高温区间(250~350 K),iO-T₇的比体积为0.952~1.027 cm³/g,iO-T₇-OLi的比体积为0.946~0.997 cm³/g,iO-T₇-OLi相较于iO-T₇表现出较低的比体积,这表明高温时iO-T₇-OLi具有相对较高的密度;而低温区间(50~150 K)时则相反,iO-T₇的比体积为0.887~0.913 cm³/g,iO-T₇-OLi的比体积为0.900~0.923 cm³/g,iO-T₇表现出较低的比体积,表明低温时iO-T₇具有相对较高的密度。

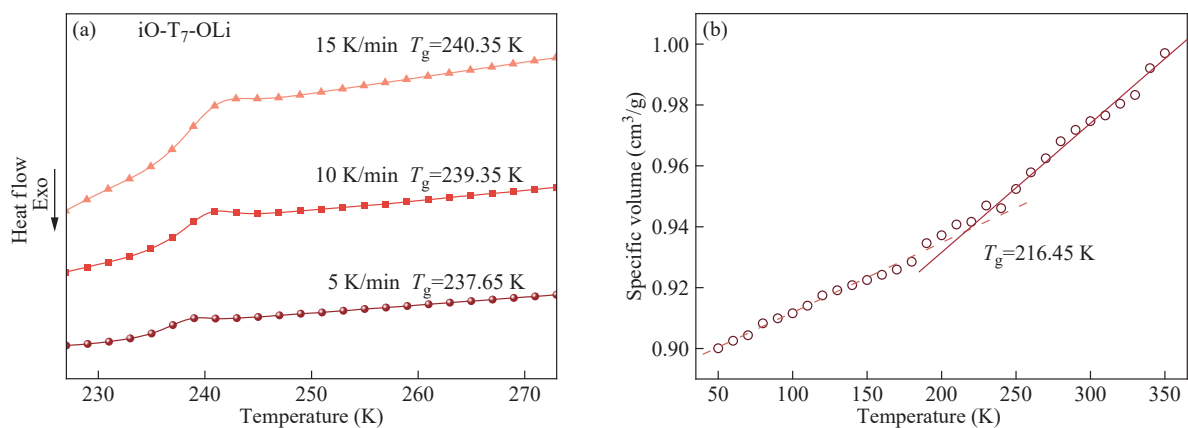


图 10 iO-T₇-OLi 的(a) DSC 曲线和(b)玻璃化转变温度 MD 计算结果

Figure 10 DSC curves of (a) iO-T₇-OLi and (b) calculation results of glass transition temperature MD

2.5 iO-T₇和iO-T₇-OLi的径向分布函数

为了深入了解iO-T₇和iO-T₇-OLi不同温度下的分子结构特征与相互作用,利用2.4节的MD模拟计算了2种POSS的径向分布函数 $g(r)$ 。函数 $g(r)$ 表示在完全随机分布中相对于体相的距离 r 处找到一对原子的概率。其方程式^[39]为:

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{\rho 4\pi r^2} \frac{\sum_{t=1}^T \sum_{j=1}^N \Delta N(r \rightarrow r + \delta r)}{N \cdot T} \quad (1)$$

其中, ρ 是堆积密度; T 是时间步长数; N 是系统中A和B原子的总数; ΔN 是A(或B)原子周围 r 到 $r+\delta r$ 之间的B(或A)原子数; δr 是距离间隔。

图11和12显示了通过模拟计算得到的iO-T₇和iO-T₇-OLi在不同温度下各原子对的径向分布函数。可以看出,在不同温度下各原子对的 $g(r)$ 曲线峰位基本一致,表明其原子间的主要作用距离不随温度发生显著改变。然而,随着温度的降

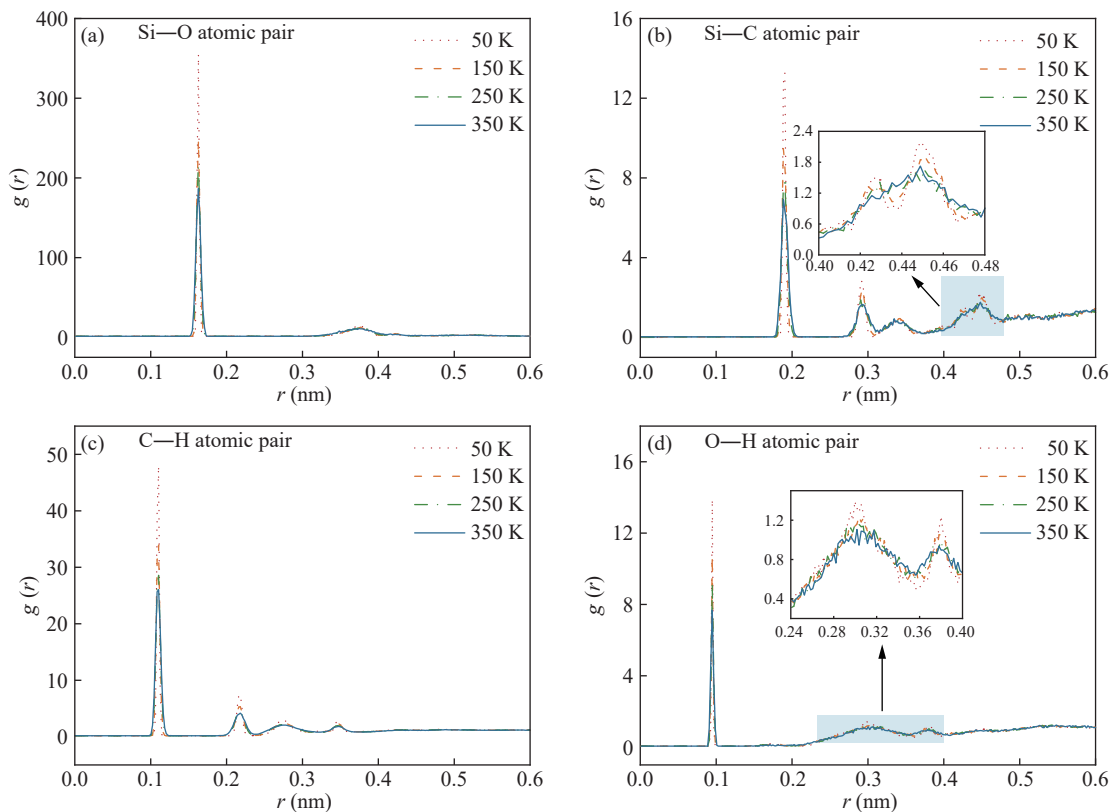


图 11 iO-T₇ 在不同温度下的径向分布函数 $g(r)$ 曲线

Figure 11 The radial distribution function $g(r)$ curves of iO-T₇ at different temperatures

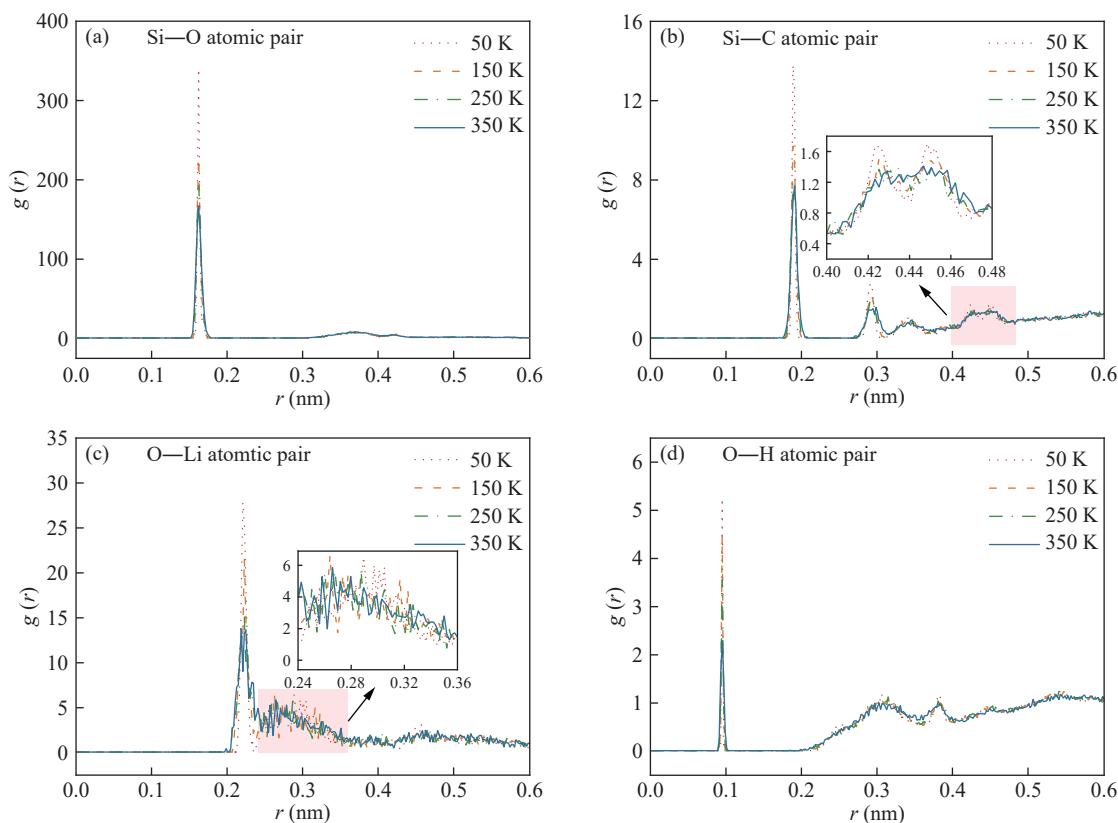


图 12 iO-T₇-OLi 在不同温度下的径向分布函数 $g(r)$ 曲线

Figure 12 The radial distribution function $g(r)$ curves of iO-T₇-OLi at different temperatures

低, $g(r)$ 的峰值明显升高, 同时峰形变窄。这一现象反映出体系在低温下分子的短程有序性增强, 原子间距的分布范围更为集中, 结构趋于规整。

进一步分析模拟结果发现, 如图 11(d) 所示, 350 K 时 iO-T₇ 中 O—H 原子对在 0.31 nm 处的峰对应 iO-T₇ 分子中 Si—OH 的氢原子与邻近分子中 Si—OH 的氧原子之间的距离, 可形成分子间氢键。随着温度的降低, 峰值有微弱的向左偏移, 表明氢键距离稍有缩短, 氢键作用有所增强。

如图 12(c) 所示, iO-T₇-OLi 中的 O—Li 原子对在 0.26 nm 处的峰, 为其分子的 Li 原子与邻近分子中 Si—OH 的氧原子之间的距离, 随着温度的降低, 峰的位置有微弱的向右偏移, 表明原子对间的距离增长, 相互作用减弱。而 O—H 原子对因数量太少未观察到显著变化 (图 12d)。这一现象体现出 iO-T₇ 的 Si—OH 之间与 iO-T₇-OLi 的 Si—OH 和 Si—OLi 的相互作用方式不同, 也解释了观察到高温段 (250~350 K) 时 iO-T₇-OLi 具有较高的密度, 低温段 (50~150 K) 时 iO-T₇ 具有较高密度。

根据图 11(b) 和图 12(b) 所示, 350 K 时 iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的 Si—C 原子对, 在 0.45 nm 处的特

征峰值为 Si 原子与异辛基末端甲基 (—CH₃) 的 C 原子之间的距离。在高于 T_g 的条件下 (250, 350 K), 该峰呈现为一个较宽的单峰, 反映出异辛基链运动能力较强, 异辛基快速的链段运动, 使得 Si—C 原子对的距离分布较宽, 呈现为时间平均后的单一宽峰。而当低于 T_g 以下 (50, 150 K) 时, 该单峰分裂成 2 个清晰可辨的峰。这一现象反映了 iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 从黏流态向玻璃态的转变。在玻璃态下, 异辛基分子链段的运动被冻结, 其末端甲基的 C 原子与 Si 原子的相对位置趋于固定, 导致 Si—C 原子对的距离分布集中在 0.42 和 0.45 nm 附近, 在 $g(r)$ 曲线上表现为峰的分裂。

3 结论

成功优化了 iO-T₇ 的合成工艺, 提高产率至 95.81%, 同时提高了产物纯度, 并创新性合成了 iO-T₇-OLi。通过 FTIR、NMR 和 MALDI-TOF MS 多种表征手段, 确认了原料水解缩合反应的完全进行, 并系统研究了 2 种化合物的分子结构, 分析 iO-T₇-OLi 为锂盐二取代结构, 而非完全对称形式, 进一步丰富了不完全缩合 POSS 的结构类

型。通过 DSC 与 MD 模拟相结合,研究了 iO-T₇ 和 iO-T₇-OLi 的玻璃化转变行为。在 10 K/min 的升温速率下分别为 244.05 和 239.35 K, MD 模拟的 T_g 则分别为 225.87 和 216.45 K, 相对误差分别仅为 7.4% 和 9.6%, 吻合良好, 验证了模拟的可靠性。径向分布函数分析揭示了温度对分子间作用及链段运动的影响, 反映了玻璃化转变过程。

参考文献

- DeArmitt, C. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes in plastics. Dordrecht: Springer Netherlands, **2011**, 209–228.
- Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. Silsesquioxanes. *Chem. Rev.*, **1995**, 95(5), 1409–1430.
- Kuo, S. W.; Chang, F. C. POSS related polymer nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(12), 1649–1696.
- Zhang, W. C.; Camino, G.; Yang, R. J. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: an overview of fire retardance. *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 67, 77–125.
- Mabry, J.; Vij, A.; Iacono, S.; Viers, B. Fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxanes (F-POSS). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(22), 4137–4140.
- Marcolli, C.; Calzaferri, G. Monosubstituted octasilsesquioxanes. *Appl. Organomet. Chem.*, **1999**, 13(4), 213–226.
- Tanaka, K.; Chujo, Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(5), 1733–1746.
- Brząkałski, D.; Przekop, R. E.; Sztorch, B.; Jakubowska, P.; Jałbrzykowski, M.; Marciniak, B. Silsesquioxane derivatives as functional additives for preparation of polyethylene-based composites: a case of trisilanol melt-condensation. *Polymers*, **2020**, 12(10), 2269.
- Ye, X. M.; Li, J. J.; Zhang, W. C.; Yang, R. J.; Li, J. R. Fabrication of eco-friendly and multifunctional sodium-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and its flame retardancy on epoxy resin. *Compos. Part B Eng.*, **2020**, 191, 107961.
- Ye, X. M.; Zhang, W. C.; Yang, R. J.; He, J. Y.; Li, J. R.; Zhao, F. Q. Facile synthesis of lithium containing polyhedral oligomeric phenyl silsesquioxane and its superior performance in transparency, smoke suppression and flame retardancy of epoxy resin. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 189, 108004.
- Wheeler, P. A.; Misra, R.; Cook, R. D.; Morgan, S. E. Polyhedral oligomeric silsesquioxane trisilanols as dispersants for titanium oxide nanopowder. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 108(4), 2503–2508.
- Conradi, M.; Kocijan, A.; Kek-Merl, D.; Zorko, M.; Verpoest, I. Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 292, 432–437.
- Ye, Y. W.; Yang, D. P.; Zhang, D. W.; Chen, H.; Zhao, H. C.; Li, X. G.; Wang, L. P. POSS-tetraaniline modified graphene for active corrosion protection of epoxy-based organic coating. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 383, 123160.
- Wang, J.; Ali Zaidi, S. S.; Hasnain, A.; Guo, J. T.; Ren, X. K.; Xia, S. H.; Zhang, W. C.; Feng, Y. K. Multitargeting peptide-functionalized star-shaped copolymers with comblike structure and a POSS-core to effectively transfect endothelial cells. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **2018**, 4(6), 2155–2168.
- Ghani, K.; Keshavarz, M. H.; Jafari, M.; Khademian, F. A novel method for predicting decomposition onset temperature of cubic polyhedral oligomeric silsesquioxane derivatives. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2018**, 132(1), 761–770.
- 刘昊东, 朱光明, 任天宁. 功能性 POSS 制备的研究进展. *材料工程*, **2019**, 47(12), 33–42.
- Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Blanski, R. L.; Weller, K. J.; Ziller, J. W. Facile syntheses of new incompletely condensed polyhedral oligosilsesquioxanes: (c-C₅H₉)₇Si₇O₉(OH)₃, (c-C₇H₁₃)₇Si₇O₉(OH)₃, and (c-C₇H₁₃)₆Si₆O₇(OH)₄. *Organometallics*, **1991**, 10(7), 2526–2528.
- Feher, F. J.; Newman, D. A.; Walzer, J. F. Silsesquioxanes as models for silica surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111(5), 1741–1748.
- Innocenzi, P.; Figus, C.; Kidchob, T.; Valentini, M.; Alonso, B.; Takahashi, M. Sol-gel reactions of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane in a highly basic aqueous solution. *Dalton Trans.*, **2009**(42), 9146–9152.
- Zhou, J. L.; Zhao, Y. C.; Yu, K. C.; Zhou, X. P.; Xie, X. L. Synthesis, thermal stability and photoresponsive behaviors of azobenzene-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *New J. Chem.*, **2011**, 35(12), 2781–2792.
- Fina, A.; Abbenhuis, H. C. L.; Tabuani, D.; Frache, A.; Camino, G. Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: a study by thermogravimetric analysis. *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, 91(5), 1064–1070.
- Carniato, F.; Bisio, C.; Boccaleri, E.; Guidotti, M.; Gavrilova, E.; Marchese, L. Titanosilsesquioxane anchored on mesoporous silicas: a novel approach for the preparation of heterogeneous catalysts for selective oxidations. *Chem.*, **2008**, 14(27), 8098–8101.
- Wang, Y. M.; Magusin, P. C. M. M.; van Santen, R. A.; Abbenhuis, H. C. L. Organo-bridged silsesquioxane

- titanates for heterogeneous catalytic epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. *J. Catal.*, **2007**, 251(2), 453–458.
- 24 Monticelli, O.; Zunino, E.; Carniato, F.; Boccaleri, E.; Marchese, L.; Chincarini, A. Novel polymer nanocomposites based on polystyrene and Ti-functionalized polyhedral silsesquioxanes. *Polym. Adv. Technol.*, **2010**, 21(12), 848–853.
- 25 Lee, D. W.; Kawakami, Y. Incompletely condensed silsesquioxanes: formation and reactivity. *Polym. J.*, **2007**, 39(3), 230–238.
- 26 Ye, X. M.; Zhang, X. L.; Jiang, Y. Y.; Qiao, L.; Zhang, W. C.; Pan, Y. T.; Yang, R. J.; Li, J. R.; Li, Y. C. Controllable dimensions and regular geometric architectures from self-assembly of lithium-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane: build for enhancing the fire safety of epoxy resin. *Compos. Part B Eng.*, **2022**, 229, 109483.
- 27 Ye, M. F.; Wu, Y. W.; Zhang, W. C.; Yang, R. J. Synthesis of incompletely caged silsesquioxane (T₇-POSS) compounds via a versatile three-step approach. *Res. Chem. Intermed.*, **2018**, 44(7), 4277–4294.
- 28 Fiorio, R.; Danda, C.; Maia, J. Influence of trisilanol isooctyl POSS content on the structure, morphology and rheological properties of thermoplastic polyurethane (TPU). *J. Polym. Eng.*, **2020**, 40(9), 727–735.
- 29 Fiorio, R.; Pistor, V.; Zattera, A. J.; Petzhhold, C. L. Polymerization kinetics of polyurethanes containing trisilanol isooctyl polyhedral oligomeric silsesquioxane. *J. Elastomers Plast.*, **2014**, 46(7), 594–610.
- 30 Mihelčič, M.; Gaberšček, M.; Salzano de Luna, M.; Lavorgna, M.; Giuliani, C.; Di Carlo, G.; Surca, A. K. Effect of silsesquioxane addition on the protective performance of fluoropolymer coatings for bronze surfaces. *Mater. Des.*, **2019**, 178, 107860.
- 31 Mihelčič, M.; Gaberšček, M.; Di Carlo, G.; Giuliani, C.; Salzano de Luna, M.; Lavorgna, M.; Surca, A. K. Influence of silsesquioxane addition on polyurethane-based protective coatings for bronze surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 467–468, 912–925.
- 32 Lichtenhan, J. D.; Hildebrandt, D. A.; Lancaster, L. J. The thrombogenic activity of POSS silanols. *Dalton Trans.*, **2017**, 46(27), 8788–8796.
- 33 Krasowska, A.; Sigler, K. How microorganisms use hydrophobicity and what does this mean for human needs *Front. Cell. Infect. Microbiol.*, **2014**, 4, 112.
- 34 Brown, C.; Groves, M.; Ivory, Y.; Anderson, P.; Tucci, M.; Cason, Z. Early effects of POSS on tissue healing using a pig model. *J. Miss. Acad. Sci.*, **2013**, 58(4), 214–218.
- 35 Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Weller, K. J. Polyhedral aluminosilsesquioxanes: soluble organic analogs of aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111(18), 7288–7289.
- 36 Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, **1995**, 117(1), 1–19.
- 37 Sun, H.; Jin, Z.; Yang, C. W.; Akkermans, R. L. C.; Robertson, S. H.; Spenley, N. A.; Miller, S.; Todd, S. M. COMPASS II: Extended coverage for polymer and drug-like molecule databases. *J. Mol. Model.*, **2016**, 22(2), 47.
- 38 Grunina, N. A.; Belopolskaya, T. V.; Tsereteli, G. I. The glass transition process in humid biopolymers. *DSC study. J. Phys. Conf. Ser.*, **2006**, 40(1), 105.
- 39 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford University Press, **2017**. 95–146.