

带功能基的笼形倍半硅氧烷合成进展

陈 超, 林 谦, 黄世强*

(湖北大学, 功能材料绿色制备与应用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘要: 笼形倍半硅氧烷(POSS)是基于化学键合作用而形成的分子内杂化体系, 这种有着规整立体结构同时具有单纳米尺度的有机无机杂化分子引起了研究人员的广泛关注, 独特的纳米笼形结构也为分子水平上改进高分子的科学研究提供了可能性。本文综述了多面体倍半硅氧烷(POSS)的结构、性能与合成方法, 重点介绍了疏基 POSS、金属杂化 POSS、含氟 POSS 以及含卤代烷的 POSS 这四类新型官能团 POSS, 展望了 POSS 在有机无机杂化材料领域方面的巨大应用前景, 并对 POSS 基材料的发展趋势和有待于进一步解决的问题进行了探讨。

关键词: 笼形倍半硅氧烷; 官能化; 有机无机杂化材料

笼形倍半硅氧烷(POSS)在空间上具有三维多面体结构, 由无机的“核”和有机的“壳”组成, 核的化学组成简式为 $(\text{SiO}_{3/2})_n$, 简式中 n 的典型值为 6、8、10、12 等, 简称为 T_6 、 T_8 、 T_{10} 、 T_{12} , 每个硅原子上的有机基团向外伸展, 环绕在无机核的周围^[1~3]。其空间结构如图 1 所示

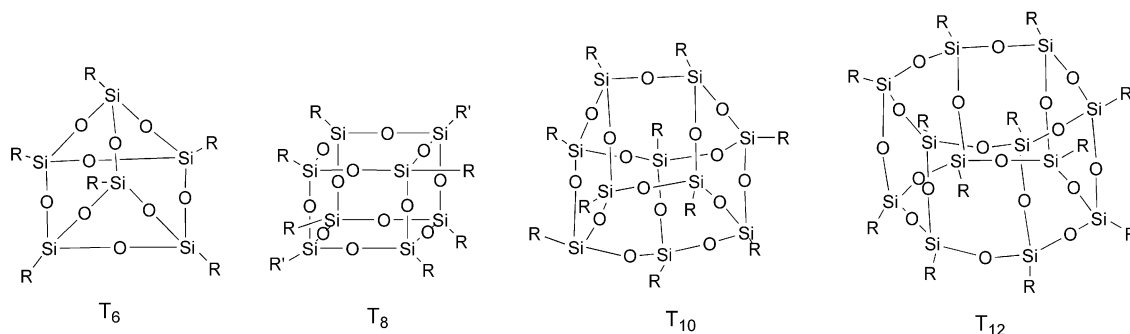


图 1 典型 POSS 的多面体结构($R_n\text{Si}_n\text{O}_{1.5n}$, $n=6, 8, 10, 12$)

Figure 1 Typical chemical structure of the POSS ($R_n\text{Si}_n\text{O}_{1.5n}$, $n=6, 8, 10, 12$)

POSS 相邻的硅元素之间的空间距离在 0.5nm 左右, 而两个相邻取代基(R)之间的距离可以达到 1.5~3nm, 所以我们可以将 POSS 看作是具有单分子纳米尺度的有机无机杂化分子。它具有天然的纳米尺度、规整的空间结构, 易于设计的分子结构以及良好的溶解性, 这些优良的物理化学性能, 为从纳米尺度和分子水平上改进高分子的研究提供了可能性。

按照 POSS 外围的与硅相连的 R 取代基的活性分类, R 取代基可以为惰性有机基团(直链烷基, 环烷基), 也可以是具有反应活性的有机官能团(羟基、乙烯基、氨基、羧基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、异氰酸酯基等)。这两类 POSS 接入到聚合物的方法不同, 带有惰性基团的 POSS 可以通过与聚合物进行物理共混来改性聚合物, 而带有反应活性基团的 POSS 可以通过化学聚合在分子水平上接到聚合物链上, 克服了物理共混与聚合物相容性不好的弱点^[4]。因此合成更多带有高反应活性的 POSS 单体是目前笼形倍半硅氧烷的研发领域的重点, 这些高活性的 R 取代基可以拓宽 POSS 的应用领域。本文综述了目前国内外 POSS 官能化研究的最新进展。

作者简介: 陈超(1985—), 男, 硕士生, 主要从事有机硅聚合物材料的研究;

* 通讯联系人: E-Mail: huangsq@hubu.edu.cn.

1 POSS 的合成方法

POSS 的合成方法主要有四种:(1)完全水解法^[5]。这种方法主要以 RSi(OR)_3 或者 RSiCl_3 为原料在溶剂中经催化剂作用水解缩合反应而成;(2)部分水解-封角法^[6]。 RSiX_3 在一定条件下水解缩合可以生成带有三个硅羟基的缺角七聚 POSS, 再按等量的比例加入含有活性取代基的烷氧基硅烷单体, 进一步水解缩合闭环, 得到单官能活性取代基 POSS;(3)以 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ 为基础的反应^[7]。首先, 以等量的四乙氧基硅烷和四甲基氢氧化铵在水溶液中反应, 得到笼形结构八聚(四甲基铵)硅酸盐, 然后进行烷基化处理, 即可得到所需的结构的产物;(4)官能团衍生法^[8]。利用已有取代基的 POSS, 通过化学反应(氧化, 硅氢加成等)得到所需活性官能团的 POSS 分子。目前第二种和第四种方法, 因为在分子结构设计方面独特的优势, 成为合成新型官能团 POSS 的主要方法。

2 特殊官能团 POSS 及其聚合物的制备

随着对 POSS 分子研究领域的深入, POSS 的种类逐渐丰富, POSS 分子上的取代基从比较常见的甲基、苯基、环氧基、氢基、乙烯基、氨基等发展到各种特殊官能团。POSS 官能化研究的发展为合成新的功能化的 POSS 基高分子材料提供了广阔的空间。

2.1 含巯基的笼形倍半硅氧烷。

巯基作为一种特殊的官能团, 在生物医学, 自组装等领域有重要的作用。将巯基引入到 POSS 分子中, 可以使笼形倍半硅氧烷的特殊性能应用到生物、医学、自组装、吸附材料等领域。

Dittmur 用硫丙基三甲氧基硅烷在以甲醇的反应介质的体系中用盐酸催化水解缩合制备了八硫丙基笼形倍半硅氧烷^[9]。张磊等以硫丙基三甲氧基为原料, 四甲基氢氧化铵或苄基三甲基氢氧化铵碱性条件催化下, 在甲醇体系中进行水解缩合, 得到了成分单一、纯净的巯基官能化笼形倍半硅氧烷, 而且相比较在酸性条件下水解缩合的产率要提高很多^[10]。Kuo 用 T7-POSS 通过顶端带帽法制的单取代硫丙基 POSS, 然后用 Brust-Schiffrin 相转移法合成了以巯基保护的金纳米粒子, 该金纳米粒子可以与一般聚合物制备纳米磁性聚合物复合材料^[11]。Lu 用 SH-POSS 做保护基团制备了稳定的粉末状的纳米金自组装粒子^[12]。Xu 报道了单取代的巯基 POSS 通过巯基与环氧基的巯基的反应将 POSS 分子接到聚甲基丙烯酸环氧丙酯聚合物刷上, 成功地合成了带有笼形倍半硅氧烷的有机纳米棒材料^[13]。Hany 用单取代的巯基 POSS 经过自由基加成反应链接到聚羟基烷酸酯(PHAE)侧链的双键上, 改性后的聚合物的热稳定性有明显的提高^[14]。

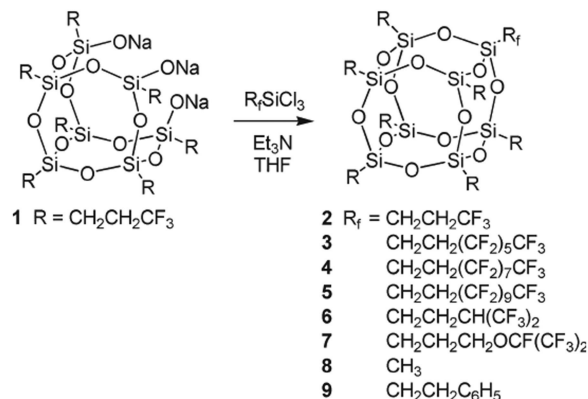
2.2 含氟的笼形倍半硅氧烷

含氟的笼形倍半硅氧烷由于兼具了有机硅材料和有机氟材料的特点, 将其引入聚合物, 可以显著改善聚合物的表面性能特别是疏水性。但是由于有较高的氟元素的含量, 与其它聚合物没有很好的相容性, 则需要对含氟的 POSS 进行官能化改性, 这是目前含氟 POSS 的研究重点。

Koh 首先报道了具有规整的氟丙基 POSS 的合成并对含氟 POSS 进行了官能化改性, 以 3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷为原料, 通过控制水和氢氧化钠的用量, 得到了氟丙基 POSS 的三醇钠盐, 再用顶端封角反应成功的接入了其它的有机基团^[15]。Iacono 等也是用同样的方法合成了氟丙基 POSS 的三醇钠盐, 在通过顶端封角反应合成了一系列的笼形含氟倍半硅氧烷(如图 2 所示), 并利用水的表面接触角测试表征了不同含氟 POSS 的疏水性能。这些含氟 POSS 可以通过化学共聚来改善聚合物的机械性能和表面能特性^[16]。Zeng 等以氟丙基三甲氧基硅烷为起始原料, 经过一系列反应合成了单氢的氟丙基 POSS。通过与双键封端的 PEO 单甲醚的硅氢加成反应, 合成了 POSS 封端的 PEO 两亲分子。该嵌段进一步与环氧树脂共混并固化。利用嵌段中 PEO 链段与环氧树脂固化前后的相容性, 通过自组装机理制备了 POSS 微相分离的纳米复合材料^[17]。

2.3 含卤代烷官能团的笼形倍半硅氧烷

含卤代烷官能团的 POSS 较一般惰性烷基官能团的 POSS 可以通过化学聚合与聚合物形成有机无

图 2 T₈ 结构含氟 POSS 的合成Figure 2 Preparation of the T₈ fluoroalkyl POSS

机杂化材料,提高聚合物热稳定性和疏水性,因此有更好的应用前景。

余洋以工业化的 γ -氯丙基三甲氧基硅烷为原料,在浓盐酸为催化剂的条件下制备了八氯丙基笼形倍半硅氧烷,在反应温度为 40℃ 时, γ -氯丙基三甲氧基硅烷、甲醇和浓盐酸的最佳投料体积比为 5:4:100 时产物的收率最高为 28.5 %^[18]。Provatas 等利用活性很大的 Si-H 键进行硅氢加成反应,将丙烯溴分别加成到 Q₈H₈ 分子([Si₈O₁₂](OSi(CH₃)₂H)₈)和 T₈H₈ 分子上,得到含有八个烷基溴取代基的 POSS,核磁表征说明产物只有一种 β -加成产物,产率分别为 49 % 和 57 %,作者认为产率不同的原因在于 Q₈H₈ 分子在硅氢加成反应中存在更大的位阻^[19]。Costa 用 (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ (Q₈M^H) 与烯丙基醇发生硅氢加成反应得到含有八个羟基的 POSS 分子,在二氯甲烷和三乙胺存在的条件下与 2-溴-2-甲基丙酰溴发生反应形成带有八个含溴的 POSS 分子。另外,他还用 Q₈M^H 与氯甲基取代的苯乙烯发生硅氢加成反应得到含有八个苄基氯的 POSS,并用这些带卤素的 POSS 与甲基丙烯酸甲酯发生 ATRP 反应得到星型的有机无机杂化丙烯酸酯类聚合物^[20]。Roll 用八苯基 POSS 与氯化碘在 -40℃ 的条件下反应可得到八碘苯基取代的 POSS,与八苯基 POSS 相比,八碘苯基 POSS 具有很大的活性,可以进行赫克反应 (Heck-Reaction)、Suzuki 偶联反应 (Suzuki reaction)、吡啶胺化反应、与乙烯基吡啶反应、磷酸化反应、Sonogashira 反应,这些反应说明了八碘苯基 POSS 存在制备各种各样有独特光电特性和机械特性的纳米复合材料的可能^[21]。

2.4 金属杂化的笼形倍半硅氧烷

金属杂化的笼形倍半硅氧烷对某些反应有特殊的催化效应,是目前催化材料化学的新兴领域。合成金属杂化的笼形倍半硅氧烷主要有两种方法:(1)通过缺角的笼形七聚倍半硅氧烷为母体的金属杂化。这种方法得到的杂化产物的笼形骨架由硅、氧、金属元素组成;(2)通过笼形八聚氢基倍半硅氧烷的官能团衍生法制备侧基含金属元素的 POSS。笼形七聚环己基倍半硅氧烷与甲基三氯化锡或者甲基三氯化锗反应可以得到甲基锡或者甲基锗封角的 POSS^[22]。Edelmann 等首次报道了顶角为铁的络合物的 POSS^[23]。Hay 等用 [Bu₄N][FeCl₄]、缺角笼形七聚异丁基倍半硅氧烷于三乙胺存在下合成了笼形倍半硅氧烷铁络合物 [Bu₄N][((CH₃)₂CHCH₂)₇Si₇O₁₂FeCl]^[24]。宋晓燕等首先使用 Wittig 反应,将二茂铁甲醛与氯苄基 POSS 合成了同时含有金属铁和双键的笼形倍半硅氧烷(如图 3 所示),该 POSS 分子显示了顺磁性的特点,并通过自由基聚合制备了与苯乙烯的纳米复合材料,POSS 分子的含量在 3% 以下时,其以分子级尺度存在于聚苯乙烯基体中;复合材料的热稳定性明显提高;拉伸强度和冲击强度等特性也同时得到提高,表现出了优良的力学性能^[25]。郑传斌等也通过化学反应将二茂铁引入 POSS 中合成了八个端点含有金属的 POSS 大单体^[26]。

由于含钛催化剂在有机物氧化还原反应中良好的催化活性和选择性,钛杂化的 POSS 也引起人们很大的关注,Ptasinska 等通过聚合和交联反应得到含有钛杂化的笼形倍半硅氧烷的聚硅氧烷复合物。该

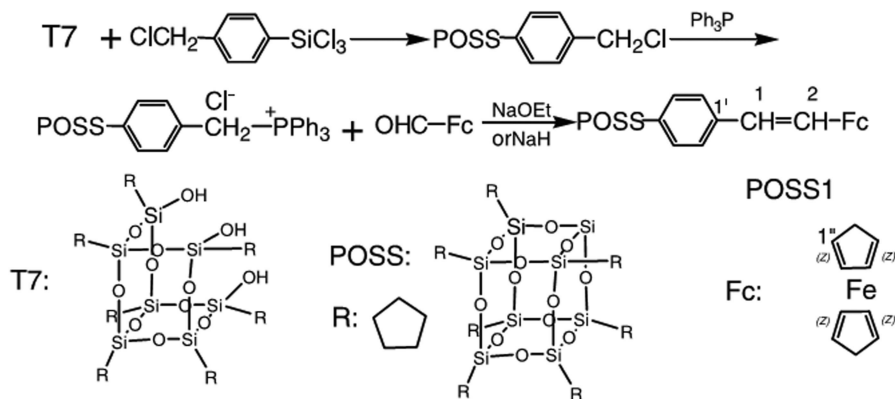


图 3 4-(2-二茂铁基乙烯基)-苯基环戊基 POSS 的合成

聚合物在有双氧水的条件下对烯烃的环氧化反应有很高的催化活性和选择性^[27]。

3 结束语

POSS 具有的独特的笼形立体三维结构和分子可设计性为各种新型材料的开发提供了良好的载体。为了更加充分发挥 POSS 分子在改性聚合物方面的优势, 以下几个方面还要进一步的探索: 一是要加强 POSS 的官能化研究, 合成更多具有新官能团的 POSS 功能高分子可以扩大其改性聚合物的范围, 形成在分子级分散的有机无机纳米杂化材料; 二是改善 POSS 合成路线和工艺条件、缩短反应周期、降低生产成本、提高产率, 为 POSS 分子作为纳米构件广泛应用于聚合物改性打下基础; 三是研究 POSS 纳米结构与聚合物性质之间的关系, 以及纳米结构在聚合物中的作用机理, 合成在光、电、磁、催化等方面有特定效果的功能化 POSS 改性材料。

参考文献:

- [1] Baney R H, Itoh M, Sakakibara A, Suzuki T. *Chem Rev*, 1995, 95(5): 1409~1430.
- [2] Joshi M, Butola B S. *Polym Rev*, 2004, 44(4): 389~410.
- [3] Li G, Wang L, Ni H L. *J Inorg Organomet Polym*, 2001, 11(3): 123~154.
- [4] 何富安, 张黎明, 王冠海, 陈旭东, 伍青, 王海华. *高分子通报*, 2006, (5): 45~51
- [5] 卢婷利, 梁国正, 宫兆合, 任鹏刚, 张增平. *高分子通报*, 2004, (1): 15~20.
- [6] Huang C F, Kuo S W, Lin F J, Huang W J, Wang C F, Chen W Y, Chang F C. *Macromolecules*, 2006, 39: 300~308.
- [7] 袁长友, 胡春野. *有机硅材料*, 2001, 15(2): 1~4.
- [8] Markovic E, Markowic M G, Clarke S, Matisons J, Hussain M, Simon G P. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 2694~2701
- [9] Dittmur U, Hendan B J, Marsmann H C. *J Organomet Chem*, 1995, 489: 185~194.
- [10] 张磊, 江凤, 陈广新, 李齐方. *北京化工大学学报*, 2009, 36(6): 33~37.
- [11] Kuo S W, Wu Y C, Lu C H, Chang F C. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2009, 47: 811~819.
- [12] Lu C H, Kuo S W, Huang C F, Chang F C. *J Phys Chem C*, 2009, 113(9): 3517~3524.
- [13] Xu Y Y, Yuan J Y, Muller A H. *Polymer*, 2009, 50: 5933~5939.
- [14] Hany R, Hartmann R, Brandenberger S, Kawada J, Zinn M, Witholt B, Marchessault R H. *Polymer*, 2005, 46: 5025~5031.
- [15] Koh K, Sugiyama S, Morinaga T, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T, Yamahiro M, Iijima T, Oikawa H, Watanabe K, Miyashita T. *Macromolecules*, 2005, 38: 1264~1270.
- [16] Iacono S T, Budy S M, Mabry J M. *Macromolecules*, 2007, 40: 9517~9522.
- [17] Zeng K, Zheng S X. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 13919~13928.
- [18] 余洋, 田春蓉, 王建华, 梁书恩. *化工新型材料*, 2008, 36(1): 37~38.
- [19] Provatas A, Luft M, Mu J C, White A H, Matisons J G, Skelton B W. *J Organomet Chem*, 1998, 565: 159~164.
- [20] Costa R O, Vasconcelos W L. *Macromolecules*, 2001, 34: 5398~5407.
- [21] Roll M F, Laine R M, Kampf J, Asuncion M Z. *Nano Lett*, 2008, 2(2): 320~326.
- [22] Feher F J, Newman D A, Walzer J F. *J Am Chem Soc*, 1989, 111(5): 1741~1748.

- [23] Edelmann F T, Lorenz V, Fischer A. *Z Anorg Allg Chem*, 2000, 626, 1728~1730
- [24] Hay M T, Hainaut B J, Gelb S J. *Inorg Chem Commun*, 2003, 6, 431~434.
- [25] Song X Y, Geng H P, Li Q F. *Polymer*, 2006, 47, 3049~3056.
- [26] 郑传斌, 王世行, 李齐方. *化学通报*, 2009, 1, 43~47
- [27] Ptasinska M D, Vorstenbosch M L, Santen R A, Abbenhuis H C. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(4), 637~639.

Progress in Synthesis of Functional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

CHEN Chao, LIN Qing, HUANG Shi-qiang

(*Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

Abstract: Polyhedral oligomeric silsesquioxane is an intramolecular hybrid system based on the chemical bonding, and this single-nanometer scale organic-inorganic hybrid molecular with a regular three-dimensional structure has attracted considerable attention in present researches, furthermore, its unique cage-shaped nanostructure also provides the possibility of the scientific researches to modify the polymers in molecular levels. The structures, properties, synthesis of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) will be reviewed in this paper. Among them, Metal-functionalized POSS, Thiol-functionalized POSS, Fluorine-functionalized POSS and Alkyl halide-functionalized POSS will be mainly discussed, and then we will also forecast the great applied potentials of POSS in the area of organic inorganic hybrid materials and discuss its development trends and existent problems which are expected to be solved.

Key words: Polyhedral oligomeric silsesquioxane; Functionalization; Organic inorganic hybrid material