

综 述

八苯基笼型倍半硅氧烷的官能化及其
在 高 分 子 纳 米 复 合 材 料 中 的 应 用王占彬^{1,2}, 冷世伟¹, 范金娟², 王忠刚^{1*}

(1. 大连理工大学化工学院高分子材料系, 大连 116024;

2. 北京航空材料研究院, 中国航空工业集团公司失效分析中心, 北京 100095)

摘要: 笼型倍半硅氧烷(POSS)是具有独特分子结构的有机硅化合物, 无机硅氧骨架核心为其提供良好的硬度和热稳定性, 外围有机基团可增强与聚合物基体间的相容性, 以它为前驱体可以制备分子级分散的有机/无机纳米高分子杂化材料。近年来, 全芳香结构的八苯基笼型倍半硅氧烷因其高的耐热性和官能化方法的多样性尤其得到关注。本文重点综述了八苯基笼型倍半硅氧烷(OPS)官能化的研究进展, 包括八硝基、八氨基、多溴代、多羟基、多异氰酸酯基、多羧基、多酰氯基和多丙烯酸酯基 OPS 化合物的制备方法及其在聚酰亚胺、聚氨酯、环氧树脂和聚甲基丙烯酸甲酯等高度交联高分子纳米复合材料方面的应用。对八苯基倍半硅氧烷官能化今后的发展趋势以及在航空航天、耐热阻燃和功能微孔介孔聚合物材料领域的应用潜力也做了简要介绍和展望。

关键词: 笼型倍半硅氧烷; 八苯基笼形倍半硅氧烷; 官能化; 高分子纳米复合材料

引 言

随着现代工业技术的不断发展, 研究开发具有特殊化学、物理或机械性能的新材料越来越重要。单纯的有机或无机材料已经不能满足一些特殊的性能要求, 近年来, 由笼型倍半硅氧烷(POSS)制备的有机-无机杂化材料, 以其透明均一、耐热阻燃和高硬度等优点, 引起人们极大的兴趣。笼形倍半硅氧烷(POSS)是一类分子尺寸在 1~3nm 之间的特殊结构有机硅化合物。POSS 及其衍生物集合了有机和无机的特点, 同时具有很强的结构可设计性和“裁剪”性^[1]。其分子的无机硅氧骨架核心为材料提供良好的耐热性, 位于六面体角上的硅原子可通过化学反应引入多种有机基团以改善与聚合物基体间的相容性。

目前 POSS 化学领域研究的一个重要方面就是官能化。经过官能团改性的 POSS 化合物可以采用共聚反应, 通过共价键连接到有机高分子链上, 得到硅氧骨架为核心的线形、接枝或三维交联的有机/无机纳米杂化高分子复合材料。研究表明, 很低含量均匀分散的 POSS 纳米粒子就可使聚合物基体材料的机械强度、玻璃化转变温度和热稳定性能得到很大提高^[2~12], 在航空航天、微电子和光电子器件材料等高科技领域有着非常广阔的应用前景。

按照官能团数量, 改性后的 POSS 可分为单官能团^[13, 14]、双官能团^[15]和多官能团化合物^[2, 16]。其中单官能团 POSS 的研究最为广泛。单官能团 POSS 大多采用缺角闭环法合成, 即三氯或三烷氧基硅烷在一定条件下不完全水解生成较稳定的缺角七聚 POSS, 再加入含活性基团的硅氧烷单体, 以水为催化剂水解缩聚闭环得到含相应活性基团的单官能团 POSS 化合物^[17]。文献报道的单官能团 POSS 主要包括两类: 一类是乙烯基 POSS、丙烯酸酯基 POSS 和苯乙烯基 POSS 等含有不饱和双键的化合物, 它们可通

收稿: 2011-04-25; 修回: 2011-06-02

基金项目: 国家自然科学基金(51073030, 20874007)和教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(NCET-06-0280)资助;

作者简介: 王占彬, 男, 硕士研究生, 从事高分子材料研究;

* 通讯联系人: E-mail: zgwang@dlut.edu.cn.

过自由基聚合反应与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等单体共聚, 得到带 POSS 侧基的线形聚合物, 如甲基丙烯酸酯-POSS 聚合物^[38]、乙烯基单体-POSS 共聚物和降冰片烯-POSS 共聚物^[12~14, 18~20]; 另一类是含环氧基、羧基、羟基、氨基、巯基等活性官能团的 POSS 化合物, 可通过缩合聚合或固化剂的形式引入到聚合物中形成杂化材料^[10, 21~22]。

关于双官能 POSS 的文献报道相对较少。Leu 等在 POSS 的一个角上引入两个氨基官能团, 将此二胺单体与均苯四酸二酐进行缩聚制备聚酰亚胺。研究发现, 当 POSS 含量超过 10mol% 时, 得到的 POSS 基聚酰亚胺具有自组装特性, 介电常数可降至 2.3 且机械性能大幅度可调^[15]。Feher 等采用另一种方法, 即把 POSS 一个角的硅氧键打开, 合成了缺角的 POSS 二胺单体, 与均苯四酸二酐反应也制备了线性的聚酰亚胺/POSS 杂化材料^[23]。

与单官能团或双官能团 POSS 相比, 多官能团 POSS 具有更多的反应活性点, 可与聚合物链或链段以更多的共价键结合, 使其与有机聚合物的结合更为牢固、分散更为均匀。而且, 通过改变 POSS 分子中官能团的数目来调节聚合物的交联密度, 可以大幅度改变共聚物的物理性质。多官能团 POSS 的合成方法目前研究较多的主要有三种: (1) 通过带有活性基团的三氯硅烷或三烷氧基硅烷在酸或碱的催化下直接水解缩合形成, 但由于采用直接水解缩合反应的影响因素和副反应较多, 限制了官能团的种类和应用范围; (2) 通过三氯硅烷直接水解缩合形成八氢倍半硅氧烷 $[(\text{HSiO}_{1.5})_8]$ 或 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1.5})_8$, 再通过硅氢化反应合成多官能团 POSS, 如八乙烯基-POSS、八甲基丙烯酸酯基-POSS 和八羟基-POSS 等^[2, 24~29]。采用硅氢化方法得到的 POSS 化合物中的官能团都是通过脂肪基团与 POSS 连接, 影响了材料的热学和力学性能; (3) 通过三苯基氯硅烷先水解缩合制备八苯基笼型倍半硅氧烷(OPS), 再通过苯环的取代反应合成多官能团 OPS。苯环官能化取代反应的多样性以及芳香结构的刚性和耐热性等优点, 使得近年来 OPS 的改性研究受到越来越多的关注。

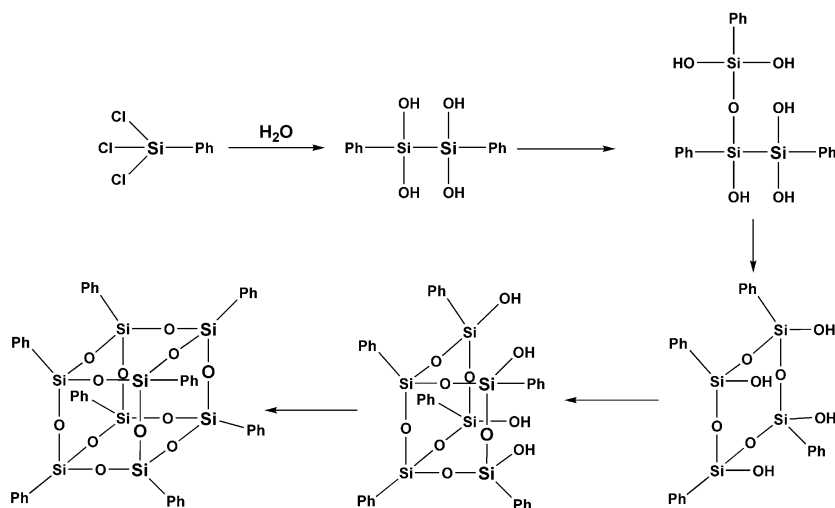


图 1 由苯基三氯硅烷制备八苯基笼型倍半硅氧烷的反应过程

Figure 1 Reaction process of preparation of OPS from phenyltrichlorosilane

1 八苯基倍半硅氧烷(OPS)的合成

八苯基倍半硅氧烷是 1964 年由 Brown 等^[30]由苯基三氯硅烷在氢氧化钾水解后经过一个复杂的多步缩合反应得到的(见图 1)。首先, 有机硅烷前驱体水解生成有机硅醇化合物。在合适的反应条件下, 依赖于水和溶剂的浓度和 pH 值, 这些中间体可以彼此缩合, 生成有机硅氧烷。Brown 在研究 OPS 合成原理时发现, 不同结构的笼型倍半硅氧烷在不同溶剂中的溶解度不同。产物的溶解度决定所生成的中间化合物的结构, 可以是低分子量的硅氧烷二聚体和四聚体, 也可以是多面齐聚倍半硅氧烷, 如四羟基或三羟基倍半硅氧烷。例如, 八苯基笼型倍半硅氧烷在溶剂苯中, 相对其他结构溶解性最差, 导致以固体形式

析出,推动反应向形成八苯基笼型倍半硅氧烷的方向进行。除了溶解度以外,热力学和动力学因素也影响到反应最终结构的形成以及所需要的时间和产率等^[31]。

长期以来,影响倍半硅氧烷规模工业生产的主要障碍是其反应时间较长(72h),收率较低(低于70%)。杜建科、杨荣杰等对合成工艺进行改进,通过严格控制水解条件,先得到低聚合度的预聚物,分离水相后,有机相经水洗并添加微量催化剂,回流24h,制备了高纯度笼形八苯基硅倍半氧烷,收率大于90%。制备的OPS失重5%时的温度为436℃,且OPS分解前未发生熔融或晶型转变。与大多数烷基取代笼形硅倍半氧烷相比,OPS具有更加优异的热稳定性^[32]。

2 多官能化 OPS 的合成与应用

2.1 八氨基八苯基倍半硅氧烷(OAPS)的研究

多氨基八苯基倍半硅氧烷主要采用先硝化后还原的方法制备。早在1961年Olsson等就用OPS与浓硝酸反应制备了硝基取代的苯基倍半硅氧烷(ONPS),但由于当时的科研条件有限,对其结构表征不十分清楚^[33]。近年来,Laine等在Olsson工作基础上合成了八硝基苯基倍半硅氧烷,对其结构研究发现,八硝基苯基倍半硅氧烷苯环上的硝基既有对位取代也有间位取代(*m*:*o*-65:25)。将八硝基苯基倍半硅氧烷在钯碳催化下加氢还原,合成了八氨基苯基倍半硅氧烷(OAPS)(见图2)^[34]。

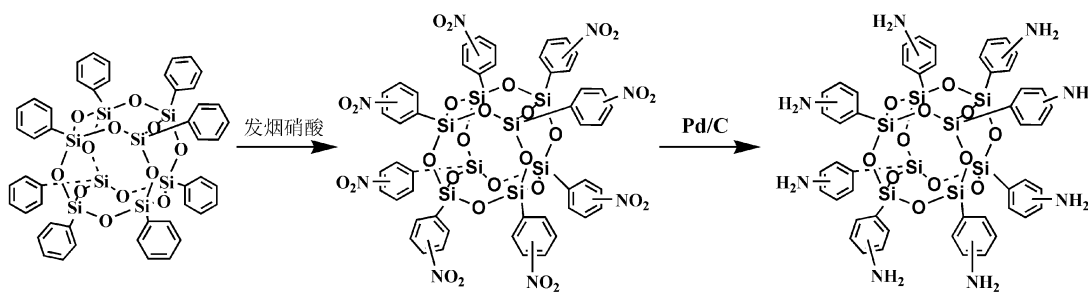


图2 八氨基笼型倍半硅氧烷(OAPS)的合成路线

Figure 2 Synthesis route of octaamino-OPS (OAPS)

Laine等将OAPS做为多胺单体与醚二胺和醚二酐共聚,制备得到OPS基有机/无机聚酰亚胺纳米复合材料。当OAPS含量高于60mol%时,力学松弛完全消失,5%重量损失温度大于570℃,模量为3.8GPa^[35]。OAPS也被用作固化剂来改性环氧树脂^[36-38]、聚苯并噁唑^[9]和氰酸酯树脂^[39]。Zheng等过与肉桂酰氯反应,将OAPS中的氨基转化为肉桂酰胺基团,将带光敏基团的(OcapPOSS)与聚肉桂酸乙

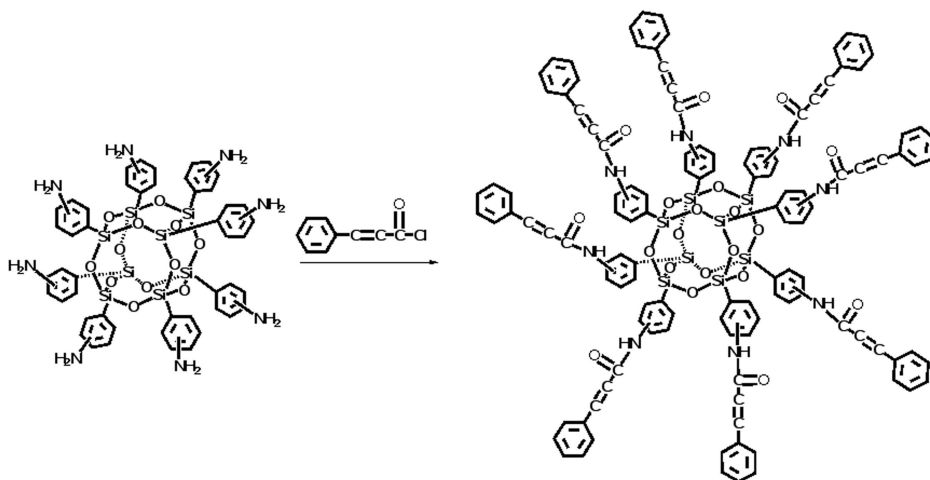


图3 光敏功能的OPS(OcapPOSS)合成路线

Figure 3 Synthesis route of Photosensitive OPS (OcapPOSS)

烯酯共交联反应, 得到具有光敏功能的有机/无机杂化材料(见图 3)^[40]。

随后, Laine 利用 OAPS 上的活泼氨基制备了一系列的衍生物(见图 4)。例如, OAPS 与马来酸酐反应得到带八个马来酰亚胺基团的 OMIPS, 与苯酐反应制备了芳香酰亚胺化 OPIPS, 将氨基与醛基反应得到希夫碱型笼型倍半硅氧烷化合物 OSPS, 与溴代苄反应合成了多个苄官能化的 OFPS^[41]。

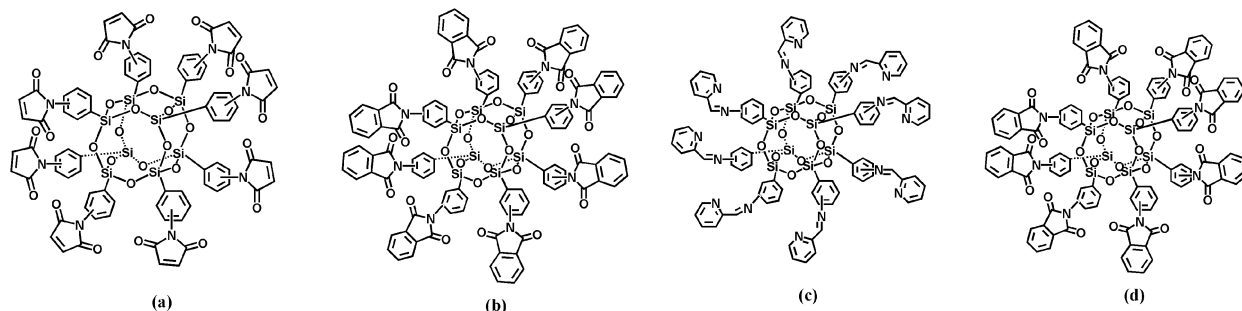


图 4 几种八氨基苯基倍半硅氧烷衍生物结构式:

(a) OMIPS; (b) OPIPS; (c) OSPS; (d) OFPS

Figure 4 Formulae of several derivatives of OAPS:

(a) OMIPS; (b) OPIPS; (c) OSPS; (d) OFPS

田春蓉等^[42]采用 OAPS 与二苯基甲烷二异氰酸酯反应制备了具有多个异氰酸酯官能团的 OPS, 在丁二醇作用下进一步制备了制得宏观上透明, 而微观上包含 40 μ m 以下核壳结构粒子 OPS 改性聚氨酯交联弹性体。将 OPS 引入聚氨酯中以后, 随着 OPS 用量的增加, 聚氨酯交联密度增加, 材料的储能模量增加, 阻尼因子下降, 玻璃化转变温度升高, 热分解速率随 POSS 用量的增加而降低, 残炭率增加, 改善了聚氨酯的耐热性能。

2.2 多溴代八苯基倍半硅氧烷的研究

Laine 等在铁粉催化下将 OPS 与液溴反应, 合成了多溴代八苯基倍半硅氧烷(Br_xOPS)(见图 5)。采用 KF/H₂O₂ 试剂将 Br_xOPS 中的 Si—C 键断裂, 对收集到的苯及其溴代衍生物分析发现, OPS 苯环溴化时可以在邻、间、对任何位置发生单取代、双取代、甚至三取代反应, 并且溴含量和溴代产物的种类在一定范围内随着反应体系中溴含量的增加而增加, 因此可以通过控制溴的加入量制备系列溴含量变化的 OPS(见表 1)^[43]。

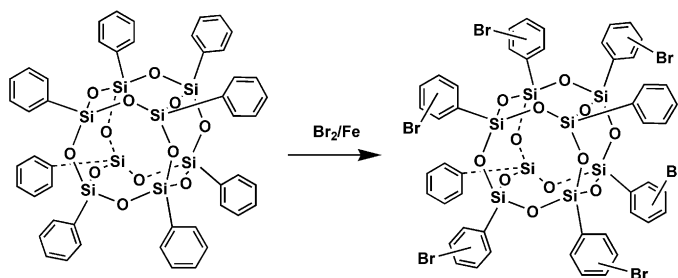


图 5 多溴代笼型倍半硅氧烷的合成路线

Figure 5 Synthesis route of polybromo-OPS

表 1 多溴代八苯基倍半硅氧烷 Si—C 键断裂后苯环异构体溴取代基位置和含量

Table 1 Position and content of substituted bromine in bromopolybromo-OPS after cleavage of Si—C bond

Br _{5.3} OPS		Br _{10.8} OPS		Br _{15.7} OPS	
主要异构体	摩尔百分数(%)	主要异构体	摩尔百分数(%)	主要异构体	摩尔百分数(%)
4-溴代苯	39	4-溴代苯	44	2,5-二溴代苯	77
未溴代苯	37	2,5-二溴代苯	39	其它二溴代苯	14
3-溴代苯	15	其它二溴代苯	8	单二溴代苯	3
2-溴代苯	6	3-溴代苯	9	三溴代苯	6
二溴代苯	3		< 1		

2.3 多羟基八苯基倍半硅氧烷的研究

邹其超等以多溴代 OPS 为原料, 通过格氏试剂与丙酮加成等反应制备了多羟基苯基倍半硅氧烷。将多羟基苯基倍半硅氧烷与环氧树脂均相共混, 以酸酐作固化剂使环氧树脂固化, 得到 OPS 参与交联改性的 OPS/ 环氧树脂复合材料。研究表明, 在环氧树脂中加入多羟基苯基倍半硅氧烷对其固化物热稳定性影响不大, 但可以显著提高材料的玻璃化转变温度, 当其质量分数为 5.13% (wt) 时, 环氧树脂的玻璃化转变温度可达 183 °C^[44]。

2.4 多羧基八苯基倍半硅氧烷的研究

Li 等从 OAPS 出发, 经两步反应合成了含 16 个羧基官能团的树枝状 OPS (OAAPS) (见图 6)。以 OAAPS 为载体, 经硼氢化钠还原, 制备了负载铂、钯和铷的稳定纳米粒子催化剂, 成功用于芳香醛化合物的催化加氢反应^[45]。

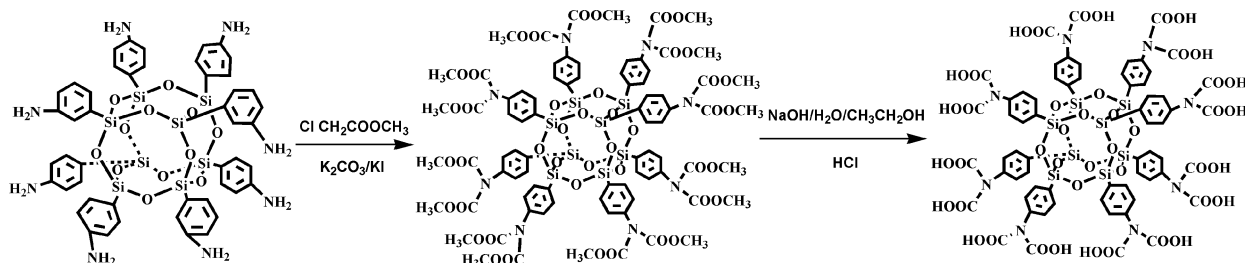


图 6 多羧基树枝状 OPS (OAAPS) 合成路线

Figure 6 Synthesis route of polycarboxy dendrimer-type OPS (OAAPS)

王忠刚等通过多溴代 OPS 低温下与丁基锂和二氧化碳反应, 制备了不同羧基含量的多羧基八苯基倍半硅氧烷 (COOH_xOPS)^[46], COOH_xOPS 可以很容易转化为多酰氯基八苯基倍半硅氧烷 (COCl_xOPS)。由 COOH_xOPS 和 COCl_xOPS 出发可开发系列结构的超支化或交联结构的聚酯、聚酰胺及聚苯并噁唑, COOH_xOPS 还可以作为大分子固化剂合成有机/无机杂化的 POSS 基环氧树脂纳米复合

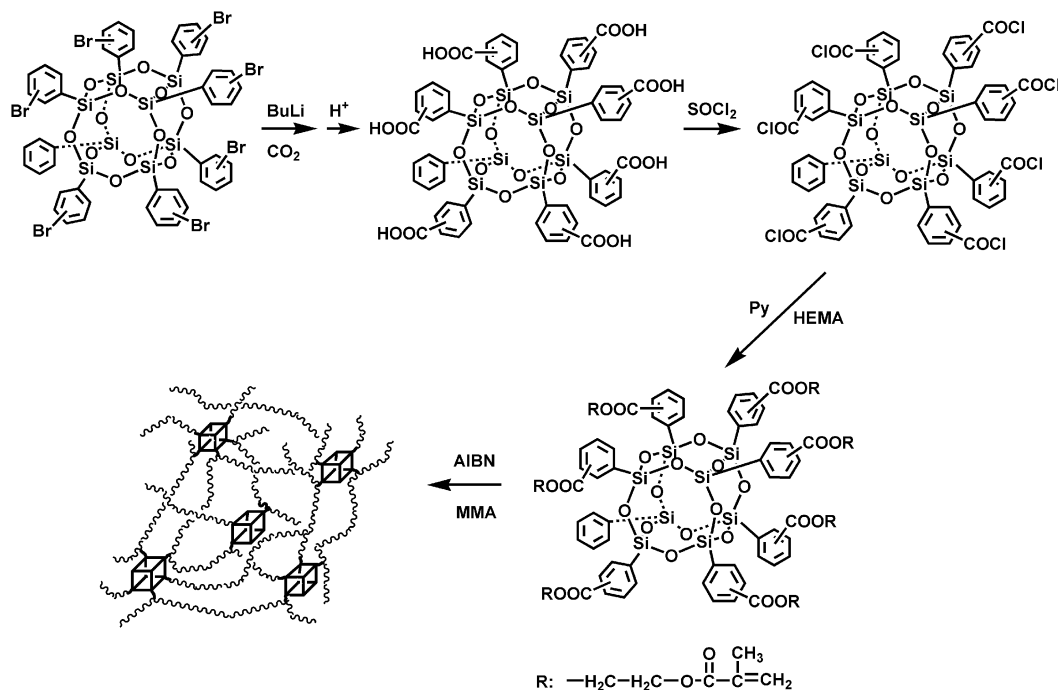


图 7 多羧基、多酰氯基、多丙烯酸酯基 OPS 及 PMMA/OPS 纳米复合材料的合成路线

Figure 7 Synthesis routes of polycarboxy-, polychlorocarbonyl-, polymethacrylate-OPS and the OPS/PMMA copolymer networks

材料。作者采用 COCl_2 /OPS 与羟乙基丙烯酸酯反应得到含多个丙烯酸酯基的八苯基倍半硅氧烷, 将其与不同比例甲基丙烯酸甲酯共聚, 制备了 OPS 基甲基丙烯酸甲酯杂化材料(见图 7)。与未改性聚甲基丙烯酸甲酯相比, 共聚物体系中仅引入 0.94mol% 的 POSS 含量就可使材料的起始热分解温度和玻璃化温度分别提高 104°C 和 21°C ^[47]。

以上制备的 OPS 基甲基丙烯酸甲酯杂化材料样品是均匀透明的, 说明 OPS 基甲基丙烯酸甲酯大单体与 MMA 具有很好的相容性, 为了进一步验证 OPS 与 PMMA 共聚体系的分散情况, 作者将纯 PMMA 和 1.18mol% OPS/PMMA 共聚物在液氮中断裂后的断面在扫描电子显微镜下观察。如图 8 所示, 纯 PMMA 断面表面平整光滑, 为典型脆性断裂, 而 OPS/PMMA 杂化共聚物的断面呈撕裂状形貌。这是由于多官能团 OPS 的引入使得聚合物产生高度交联, 而作为交联结点的 OPS 为刚性笼形结构, 使得断裂过程中有局部撕裂产生, 导致断面较为粗糙^[48]。

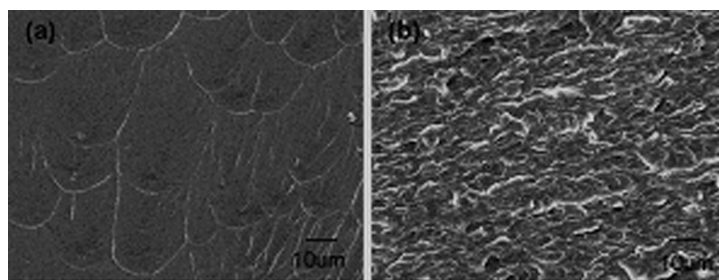


图 8 OPS/PMMA 共聚物断面的 SEM 图

(a) 纯 PMMA, (b) OPS/PMMA 共聚物

Figure 8 SEM micrographs of fractural surfaces of (a) pure PMMA and (b) $\text{OPS}_{1.18}$ -PMMA nanocomposite

3 结语和展望

近年来, 官能化八苯基倍半硅氧烷 OPS 在合成方法、结构表征以及有机/无机杂化高分子纳米复合材料的制备等方面都取得了重要的研究结果。随着纳米杂化材料科学的发展, 多官能八苯基倍半硅氧烷必将引起人们更多的关注。进一步拓展官能化 OPS 衍生物化合物的种类, 开发具有我国自主知识产权的新型八苯基倍半硅氧烷官能化聚合单体及其高分子复合材料具有非常重要的意义。八苯基倍半硅氧烷衍生化合物潜在应用领域主要包括:

(1) 航空航天领域

POSS 化合物中高的硅含量赋予其优异的耐辐射能力, 将多功能团 POSS 与有机单体共聚制备新型有机无机杂化太空纳米复合材料, 可有效避免低空轨道飞行器受原子氧的侵蚀, 延长飞行器的使用寿命。而且芳香结构的八苯基 OPS 可进一步改善脂肪类 POSS 化合物的耐热性, 将其引入天线罩、发动机壳体复合材料中可大幅度提高材料的机械强度、耐热稳定性和软化点。

(2) 耐热阻燃材料

POSS 化合物中高含量的无机氧化硅使其具有良好的阻燃能力, 基于 POSS 的共聚物已经成为一类新型无卤阻燃型高分子复合材料, 符合当今开发环境友好阻燃材料的发展方向。近年来已有 POSS 对环氧树脂、聚氨酯和聚酰胺等材料阻燃改性的报道^[49~51]。研究表明, 燃烧状态下, 纯环氧的分子较容易断裂产生包含 CO_2 和 CO 的小分子, 而对于 POSS/环氧树脂共聚物, POSS 的存在可显著阻滞燃烧时高分子链的断裂, 断裂产生的分子量较高的分子碎片在材料表面形成凝聚的碳保护层, 从而防止材料的内层进一步燃烧。2002 年美国 Hybridplastics 公司研制了一种基于 POSS 的阻燃剂, 其阻燃性优于含卤的阻燃剂。

(3) 多孔功能材料

随着超大规模集成电路(ULSI)的发展, 芯片的特征尺寸越来越小。然而, 芯片线宽减小到一定程度后, 导线间电容与金属布线电阻之间的耦合效应导致信号延迟和能耗增加等严重问题, 已经成为制约

ULSI发展的“瓶颈”。解决的途径除了采用低电阻率金属铜(电阻率为 $1.65 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)替代铝(电阻率为 $2.66 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)以外,重要的是降低线间和层间绝缘材料的介电常数。传统的材料已无法满足发展的需要。多面体倍半硅氧烷的结构类似于多孔沸石,POSS基高分子复合材料中存在两种空隙,即笼型倍半硅氧烷分子内特有的空隙以及笼型分子间无效堆积产生的空隙。空隙的存在导致材料具有大的孔比表面积和低的介电常数,适于用做集成电路的层间介电材料。另外,利用基于OPS聚合物的孔状结构,在负载催化剂方面也有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Pielichowski K, Njuguna J, Janowski B, Pielichowski J. *Adv Polym Sci*, 2006, 201: 225~296.
- [2] 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.
- [3] Crivello J V, Malik R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 407~425.
- [4] Choi J, Yee A F, Laine R M. *Macromolecules*, 2003, 36: 5666~5682.
- [5] KICKELBICK G. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 83~114.
- [6] Chen Q, Xu R W, Zhang J, Yu D S. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1878~1882.
- [7] Phillips S H, Haddad T S, Tomczak S J. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2004, 8: 21~29.
- [8] Madbouly S A, Otaigbe J U. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 1283~1332.
- [9] Brus J, Urbanova M, Strachota A. *Macromolecules*, 2008, 41: 372~386.
- [10] Lee A, Lichtenhan J D. *Macromolecules*, 1998, 31: 4970~4974.
- [11] Mather P T, Jeon H G, Romo A, Haddad T S, Lichtenhan J D. *Macromolecules*, 1999, 32: 1194~1203.
- [12] Lichtenhan J D, Otonari Y A, Carr M J. *Macromolecules*, 1995, 28: 8435~8437.
- [13] Schiavo S L, Mineo P, Cardiano P, Piraino P. *Eur Polym J*, 2007, 43: 4898~4904.
- [14] Shockey E G, Bolf A G, Jones P F, Schwab J J, Chaffee K P, Haddad T S, Lichtenhan J D. *Appl Organomet Chem*, 1999, 13: 311~327.
- [15] Leu C M, Chang Y T, Wei K H. *Macromolecules*, 2003, 36: 9122~9127.
- [16] Sellinger A, Laine R M. *Macromolecules*, 1996, 29: 2327~2330.
- [17] Li G Z, Wang L C, Ni H L, Pittman C. J. *Inorg Organomet Polym*, 2001, 11: 123~152.
- [18] Tsuchida A, Bolln C, Sernetz F G, Frey H, Mulhaupt R. *Macromolecules*, 1997, 30: 2818~2824.
- [19] Haddad T S, Lichtenhan J D. *Macromolecules*, 1996, 29: 7302~7304.
- [20] Jeon H G, Mather P T, Haddad T S. *Polym Int*, 2000, 49: 453~457.
- [21] Lee A, Lichtenhan J D, Reinert W A. *Polym Mater Sci Eng*, 2000, 82: 235~241.
- [22] Liu Y L, Lee H C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 4632~4623.
- [23] Feher F J, Wright M E, Schorzman D A, Jin R Z. *Chem Mater*, 2003, 15: 264~268.
- [24] Ye Y S, Chen W Y, Wang Y Z. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 5391~5402.
- [25] Markovic E, Clarke S, Matison J, Simon P G. *Macromolecules*, 2007, 40: 2694~2701.
- [26] Brown J F. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 4317~4324.
- [27] Zhang C, Laine R M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 6979~6988.
- [28] Zhang C, Laine R M. *J Organomet Chem*, 1996, 521: 199~201.
- [29] Sellinger A, Laine R M. *Chem Mater*, 1996, 8: 1592~1593.
- [30] Brown J F, Vogt L H, Prescott P I. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 1120~1125.
- [31] Brown J F, Vogt L H. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 4313~4317.
- [32] 杜建科, 杨荣杰. *精细化工*, 2005, 22: 409~411.
- [33] Olsson K, Gronwall C. *Arkiv Kemi*, 1961, 17: 529~540.
- [34] Tamaki R, Tanaka Y, Asuncion M Z, Choi J, Laine R M. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 12416~12417.
- [35] Choi J, Tamaki R, Kim S G, Laine R M. *Chem Mater*, 2003, 15: 3365~3375.
- [36] Jothibasu S, Premkumap S, Alagar M, Hamerton I. *High Performance Polymers*, 2008, 20: 67~85.
- [37] Nagendiran S, Alagar M, Hamerton I. *Acta Materialia*, 2010, 58: 3345~3356.
- [38] Ni Y, Zheng S X, Nie K M. *Polymer*, 2004, 45: 5557~5568.
- [39] Liang K W, Toghiani H, Li G Z, Charles U, Pittman J R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 3887~3898.
- [40] Ni Y, Zheng S. *Chem Mater*, 2004, 16: 5141~5148.
- [41] Kim S G, Choi J, Tamaki R, Laine R M. *Polymer*, 2005, 46: 4514~4524.

- [42] 田春蓉, 王建华, 卢成渝. 化工新型材料, 2010, 38: 92~98.
- [43] Brick C M, Tamaki R, Kim S G, A suncion M Z, Roll M, Nemoto T, Ouchi Y, Chujo Y, Laine R M. *Macromolecules*, 2005, 38: 4655~4660.
- [44] 邹其超, 余欢, 陈浩. 热固性树脂, 2009, 24: 5~11.
- [45] Li X L, Du Y K, Dai J T. *Cat Lett*, 2007, 118: 151~158.
- [46] 王忠刚, 冷世伟, 张步峰. 中国发明专利 ZL 200810010837. 9, 2008.
- [47] Wang Z B, Leng S W, Wang Z G, Li G Y, Yu H. *Macromolecules*, 2011, 44: 566~574.
- [48] 王占彬. 多官能化 POSS 合成及其共聚物制备与性能研究. 大连理工大学硕士论文, 2010.
- [49] Wu K, Song L, Hua Y, Lu H, Kandola B K, Kandare E. *Prog Org Coatings*, 2009, 65: 490~497.
- [50] Dasari A, Yu Z Z, Mai Y W, Cai G P, Song H H. *Polymer*, 2009, 50: 1577~1587.
- [51] Chattopadhyay DK, Webster DC. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 1068~1133.

Functionalized Octaphenylsilsesquioxanes and Their Applications in Polymer Nanocomposites

WANG Zhan-bin^{1,2}, Leng Shi-wei¹, FAN Jin-juan², WANG Zhong-gang^{1*}

(1 *Department of Polymer Science and Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024*; 2 *Beijing Institute of Aeronautical Materials, Failure Analysis Center of AVIC, Beijing 100095, China*)

Abstract: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) is a category of organosilicon compounds with peculiar nanostructure, which has a well-defined cage-like inorganic silica-like core surrounded by various organic groups. The inorganic core provides it with high hardness, while the organic groups endow it with good compatibility with the polymer matrix. In recent years, octaphenylsilsesquioxane (OPS) received much attention owing to its excellent thermal stability and diverse functionalization methods because of the presence of aromatic phenyl groups. In this paper, the synthesis and properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane are described, with the emphasis on the progress of functionalized octaphenylsilsesquioxanes, including octanitro-, octaamino-, octaacetyl-, polybromo-, polyhydroxy-, polyisocyanate-, polycarboxyl-, polychlorocarbonyl-, polymethacrylate-OPS as well as the preparations of polyimide, polyurethane, polymethyl methacrylate and epoxy resin hypercrosslinked nanocomposites employing the OPS-based macromonomers as crosslinkers. The trends for developing new functionalized OPS compounds and their potential applications in aeronautics and astronautics, flame-retardant and functional micro/mesoporous materials fields are also introduced.

Key words: Silsesquioxane; Octaphenylsilsesquioxane; Functionalization; Polymer nanocomposites