

反应型 POSS 杂化纳米材料合成及其对聚合物的改性研究进展

罗程晨¹, 张 驰¹, 马晓燕^{1*}, 侯 晓^{2*}

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072; 2. 中国航天科技集团公司第四研究院, 西安 710025)

摘要:多面体低聚笼型倍半硅氧烷(POSS)是一类分子内有机-无机杂化材料。该材料因为同时含有笼型的 Si—O—Si 核及键合在 Si 顶点上可设计的有机基团, 所以兼具无机材料高的强度和耐温性以及有机基团灵活的可设计性, 可广泛用于聚合物的改性。反应型 POSS 是指 POSS 上的有机基团与其改性聚合物有较高的反应活性, 可以共价键合于聚合物分子链上, 提高 POSS 在聚合物基体中的分散性, 增强其界面粘接作用, 更大程度提高聚合物的性能。本文综述了近年来反应型 POSS 的合成, POSS 在聚合物增韧补强、耐热阻燃性能、介电性能改性等领域的研究进展, 总结了 POSS 改善无机纳米粒子在聚合物改性体系分散性能方面的研究进展, 并指出了今后的发展方向。

关键词:反应型 POSS; POSS 聚合物; 增韧补强; 耐热阻燃性; 介电性

引言

多面体低聚笼型倍半硅氧烷(POSS)杂化材料是由 Si—O—Si 笼型核与硅顶点上键合的有机基团 R 组成, 通式为 $R_n(\text{SiO}_{1/2})_n$, n 为 8、10、12 时, 分别称为 T_8 、 T_{10} 、 T_{12} , 尺寸在 1~1.5 nm 之间, 是一种分子内有机-无机杂化纳米材料。键合在 Si 顶点上的有机基团 R, 可以相同, 也可以不同; 可以是惰性基团, 如甲基、苯基等, 也可以是有反应活性的基团, 如乙烯基、羟基、氨基、环氧基等。由于无机的笼型核具有较强的刚性、高的耐热性、低的密度、低的介电常数与介电损耗, 有机基团 R 具有很强的结构可设计性, 所以可以广泛应用于聚合物力学性能、耐热阻燃性、介电等性能的改进。

POSS 对聚合物的改性效果与 POSS 核的结构及其硅顶点上 R 有机基团的结构有关; 不同的有机基团赋予 POSS 不同的反应性以及聚合物的相容性。依据高性能聚合物发展需求设计新结构、新反应性与功能性的 POSS, 借助新的有机合成方法对其进行合成; 探索其在聚合物改性领域应用就成为这一领域的研究热点。由于篇幅所限, 本文仅就近年来 POSS 对聚合物增韧补强、耐热阻燃、介电以及对无机纳米粒子分散性改进等的研究进展进行综述, 为新型高性能 POSS 的进一步设计合成及其在高性能聚合物改性领域的应用研究提供参考。因为最近两年已有评述性的文章对 POSS 聚合物的研究进行了综述^[1,2], 其重复文献就不再赘述。

1 反应型 POSS 的合成

1.1 合成方法概述

传统 POSS 的合成方法可以归纳为硅烷水解-缩合法^[3]、顶角-戴帽法^[4]和 POSS 衍生化法三类。选择三官能度的硅烷偶联剂, 通过一步或多步水解与缩合, 就可以获得结构对称八 R 取代的 POSS^[5]。要获得 R 结构不同的 POSS, 则至少需要两步反应: 第一步水解、缩合得到缺角的 POSS 核, 第二步选用不

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.003

收稿: 2019-06-19; 修回: 2019-07-19;

基金项目: 陕西省重点研发计划-重点产业链项目(2019ZDLGY06-02-01), 国家自然科学基金委员会-中国航天科技集团有限公司航天先进制造技术研究联合基金项目(U1837601);

作者简介: 罗程晨(1996-), 女, 在读硕士;

* 通讯联系人: 马晓燕, E-mail: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn; 侯晓, E-mail: houxiaoht@163.com.

同的硅烷偶联剂进行顶角-戴帽,得到 R 结构不同的 POSS。另外,利用已有的 POSS,在不破坏 POSS 核的情况下,通过硝化、取代、还原或烷基化、酰基化、氧化等手段可以改变 POSS 上 R 取代基的结构,得到新的、反应型的 POSS 衍生物^[6]。作者课题组通过碱性水解缩合制备了环氧基倍半硅氧烷 (EP-POSS)^[7,8],通过顶角-戴帽法合成了单氯丙基 POSS^[9]。Kunthom 等通过室温氧化反应制备含有超支化磺酸基的多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 则是属于衍生化法^[10]。

最近几年来,人们利用点击反应 (Click)、硅氢加成反应、偶联反应等合成手段可以设计出结构新颖、性能优异的反应型 POSS。

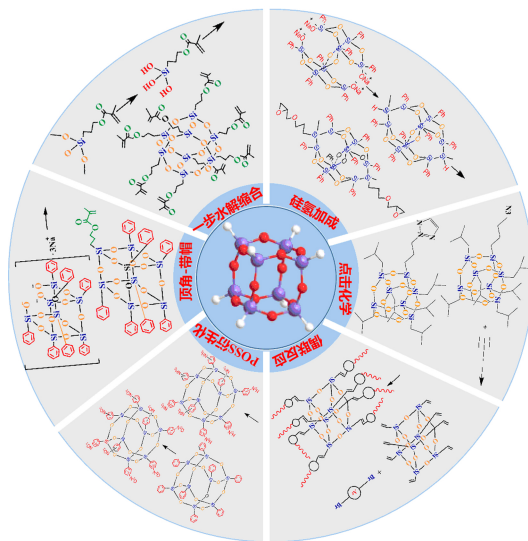


图 1 POSS 的合成方法

Figure 1 Synthesis method of POSS

1.2 Click 方法合成新型 POSS

这是一种通过含 POSS 单元小分子与另一小分子快速、高效组合,合成新型 POSS 的化学合成新方法^[11, 12]。典型的 Click 反应有叠氮基团与炔基的点击、巯基与烯烃点击等。例如,利用巯基硫醇-POSS 与甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGMP) 单体进行巯基-烯点击反应,合成了新型甲基丙烯酸磷酸 (PA) 功能化聚半硅氧烷 (POSS-S-PA)^[11];炔丙基磺酰胺通过铜催化与叠氮基丙基八聚倍半硅氧烷 (POSS-(N₃)₍₈₎) 之间进行 Click 反应,合成了多官能磺酰胺基团的 POSS^[12]等。

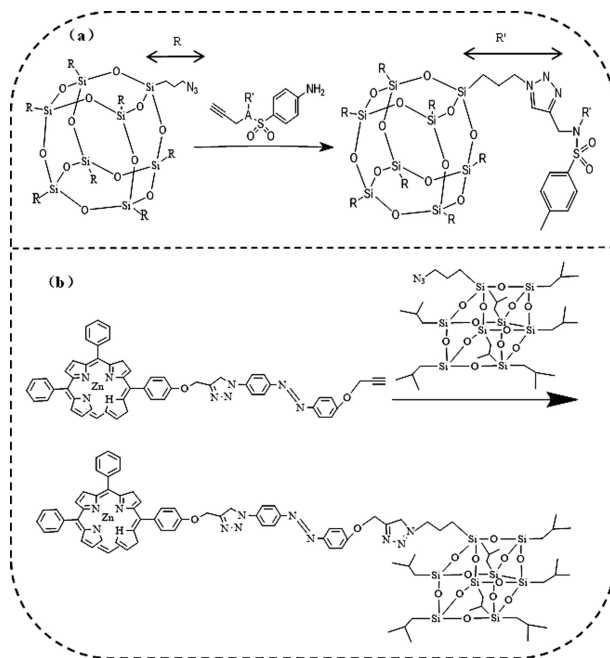
带炔基偶氮苯的卟啉可以与带叠氮基团的 POSS 进行 Click 反应,得到一种新的含有 POSS 的杂化卟啉衍生物 (H₂ TPP-Azo-POSS)^[13]。最近,作者课题组利用叠氮八氯丙基 POSS 与炔基聚乙二醇进行 Click 反应,制备了臂结构分子量不同的低聚聚乙二醇 POSS,该 POSS 低聚物可以提高全固态聚合物电解质的性能^[14]。

1.3 硅氢加成反应合成反应型 POSS

含有 Si-H 键的 POSS 在催化剂作用下可以与含有不饱和键的有机化合物发生加成反应,生成新型 POSS 化合物。例如,分别用 H-POSS、DDSQ、Q₆M^H 对 4-乙酰氧基苯乙烯 (AS) 进行硅氢化反应,再用 N₂H₄ 水解乙酰氧基,制备了含 1、2、8 个酚羟基的 POSS:MP-POSS、BP-POSS、OP-POSS^[15]。作者课题组利用水解缩合的方法合成了缺角八苯基环四硅氧烷四硅醇钠 (DDONa),再利用其与二氯硅烷反应得到 3,13-二氢八苯基笼型倍半硅氧烷 (H-DDSQ),然后此 POSS 与烯丙基缩水甘油醚经硅氢加成,得到了 3,13-缩水甘油醚基八苯基笼型倍半硅氧烷^[16]。

1.4 交叉偶联反应合成功能型 POSS

交叉偶联反应是形成新型功能有机化合物的有效方法。Suenaga 等利用 Suzuki-Miyaura 交叉偶联

图 2 Click 方法合成新型 POSS(a)^[12] (b)^[13]Figure 2 Synthesis of novel POSS by click method(a)^[12] (b)^[13]

将发光有机硼复合物引入到 POSS 中,合成了橙色结晶状的含有有机-无机杂化分子支架的耐热机械发光铬(MLC)染料,此 POSS 不仅有助于表达 MLC 行为,还有助于改善非晶态的热稳定性^[17]。通过八乙烯基 POSS 上的不饱和键与不同的含溴单体进行 Heck 反应,也可以合成出多种具有不同颜色的 POSS 杂化材料^[18,19]。类似的,5,11,14,17-四乙烯基 DDSQ 通过与 4-溴苯胺的 Heck 反应可以合成出四官能度带苯胺基团的 POSS^[20],用其改性的聚酰亚胺具有高的耐热性和低的水接触角。Kensuke Naka 利用 Rh 催化七异丁基-氢基-POSS 结构的 Si—H 与各种卤代芳烃反应,得到了不同芳基化基团的 POSS,为合成芳基化 POSS 提供了思路^[21]。

可以预期,随着有机合成新方法的不断出现,具有新型结构的反应型、功能型 POSS 将会不断被合成出来。另外,优化传统 POSS 的合成工艺,提高其合成效率,降低其成本将是反应型、新型结构 POSS 研究的发展方向^[16]。

2 POSS 对聚合物的改性

POSS 分子结构上刚性的无机内核赋予其自身以高强度、耐温、低介电常数与介电损耗等特性,利用 POSS 的这些特性可以对聚合物进行改进,从而提升原有树脂的相应性能^[22]。

2.1 POSS 对聚合物的增韧补强

纳米粒子是一种非常优异的聚合物增韧改性剂,其优点就是在增韧的同时可以保持材料的强度及耐热性。但是,纳米材料增韧的关键是要解决无机纳米粒子在聚合物中的分散问题以及与聚合物之间的界面相互作用问题。POSS 是一种自身带有有机基团的杂化纳米粒子,可以通过分子结构设计改善 POSS 在聚合物中的分散及其与聚合物的界面问题^[23,24]。

研究发现,POSS 可以显著提高热固性树脂的韧性,其提高的程度与 POSS 上有机基团 R^[24] 及 POSS 在聚合物中的分散工艺有关^[25]。Mishra 等在双酚-F 基环氧树脂(EPON 862)中添加带甲基丙烯酰氧丙基基、缩水甘油基和三硅烷基苯基等不同有机结构的 POSS(见图 4),发现缩水甘油醚 POSS 改性的环氧树脂的断裂韧性和断裂功分别显著提高 130% 和 400%,而弯曲模量和强度则没有显著变化^[24]。

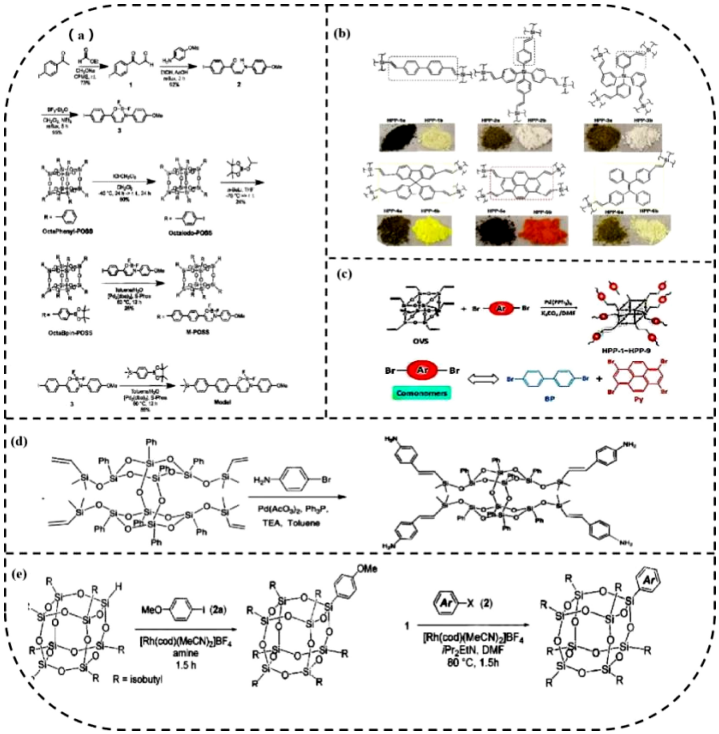


图 3 偶联反应合成新功能型 POSS(a)^[17]、(b,c)^[18,19]、(d)^[20]和(e)^[21]

Figure 3 Coupling reaction to synthesize new functional POSS (a)^[17], (b, c)^[18,19], (d)^[20]

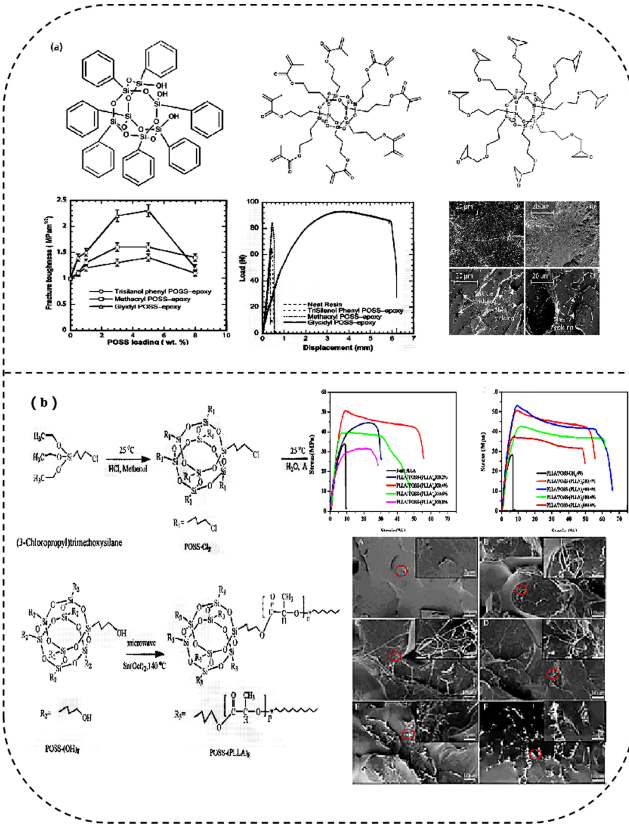


图 4 POSS 结构对聚合物力学性能的影响(a)^[24]和(b)^[26]

Figure 4 Influence of POSS structure on mechanical properties of polymer (a)^[24] and (b)^[26]

将 *L*-丙交酯(PLLA)引入 POSS 臂上制备 *L*-丙交酯 POSS(POSS-(PLLA)₍₈₎),再通过溶剂浇铸法制备 PLLA/POSS-(PLLA)₍₈₎ 纳米复合材料,发现 POSS-(PLLA)₍₈₎ 可以显著改善基体和 POSS 之间的界面相互作用及 POSS 在其中的分散。添加 4%(wt)的 POSS-(PLLA)₍₈₎ 使得断裂伸长率提高 600%,杨氏模量提高 48%,拉伸强度提高 56%^[26]。

作者课题组合成了不同结构的 POSS,并以此对环氧树脂^[27]、双马来酰亚胺树脂(BMI)及氰酸酯树脂(CE)进行改性(见图 5)^[16],发现 POSS 可以大幅度提高聚合物的韧性,同时其强度及热分解性能也有一定的提高^[7]。用双环氧基笼型倍半硅氧烷(EP-DDSQ)改性双酚 A 型氰酸酯树脂(CE),当添加 1%(wt) EP-DDSQ 时,EP-DDSQ/CE 复合材料的冲击强度、弯曲模量和弯曲强度分别提高了 80.5%、21.6%和 14.0%^[16]。

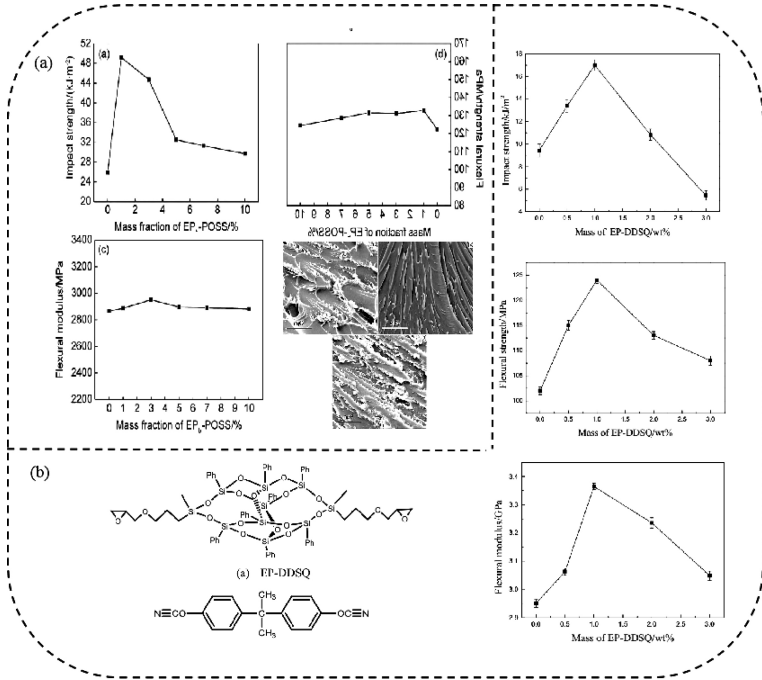


图 5 POSS 改性高性能热固性树脂性能(a)^[7]和(b)^[16]

Figure 5 POSS modified high performance thermosetting resin properties(a)^[7] and (b)^[16]

另外,POSS 也可以改善橡胶的力学性能。例如,八乙烯基 POSS(OV-POSS)可以改性天然橡胶(NR)的拉伸强度与断裂伸长率,并提高其热性能,但是,它不会过多地提高硫化橡胶的玻璃化转变温度(T_g)^[28]。

以上可以说明,反应型 POSS 可以大幅度提高聚合物的韧性,并对其强度有一定的补偿作用。韧性的提高与 POSS 上键合的有机基团 R 的结构密切相关,而强度的补偿效果与所添加的有效的 POSS 无机核的结构、量有关。所以,未来可以依据聚合物的结构,按照应用所需,通过设计新型反应型 POSS 来提升树脂的性能。

2.2 POSS 改善聚合物耐热性

POSS 刚性的内核具有类似无机纳米二氧化硅的性能,所以一般 POSS 自身的热稳定性比较高,在高温下的重量保持率比较高。将其作为改性剂,可以提高聚合物的热分解温度和高温下的质量残留率^[25,29~31]。

Sharma 等在一种新型高剪切连续反应器中将胺基七异丁基 POSS(AI-POSS)作为悬垂笼结构以分子水平掺入环氧网络中,形成 POSS-环氧前体,并以 4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)为固化剂,使 POSS-环氧前体聚合,制备得到了含有悬垂 POSS 的环氧杂化树脂。结果发现,改性树脂的热分解温度及高温

重量保持率均有提高,但是 T_g 有下降^[32]。分析认为,体系的 T_g 与最终固化体系中的网络结构有关,网络结构中 POSS 上的 R 基团柔性较大、添加量较大时,POSS 在其中的增韧作用更显著,玻璃化转变温度相对较低^[33]。七苯基缺角 POSS 改性的酚醛型氰酸酯树脂复合材料在空气气氛下分解温度可以增加 146℃;氮气气氛下,升温至 1000℃炭产率增加至 15%(wt)。分析认为,这是由于 POSS 可以改变氰酸酯树脂的降解机制,延迟了三嗪环的分解并且炭的形成也阻碍了苯环的降解^[34]。

Li 等利用含脂环族环氧 POSS 混合物(EP0408)、二元胺(BAPP)及双(3,4-双异氰酸基苯氧基)联苯(BPh)反应,制备了 POSS 预聚物(EPCHPOSS),然后再用其对酚醛型氰酸酯(NCE)改性,发现改性体系具有较高的化学反应活性、低粘度和良好的热稳定性(T_g 温度在 400℃ 以上)。与氰酸酯树脂相比,共混物的 T_g 至少提高了 140℃^[35,36]。

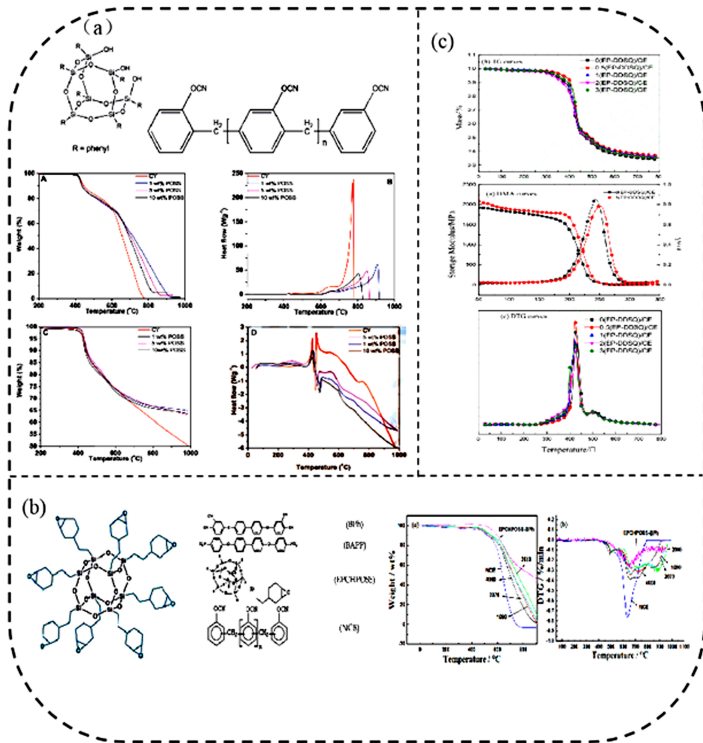


图 6 POSS 及其改性材料的耐热性(a)^[34]、(b)^[35,36]和(c)^[16]

Figure 6 Heat resistance of POSS and its modified materials (a)^[34], (b)^[35,36] and (c)^[16]

在 800℃ 时,原树脂固化体系完全降解,共聚物中刚性 POSS 结构限制了聚合物链在较高温度的热运动,减低了其的降解速率^[36]。作者研究的 POSS 改性氰酸酯树脂的初始分解温度最大可以提高近 30℃, T_g 也有提高^[16]。

三元乙丙橡胶(EPDM)具有密度低、耐老化、耐烧蚀、良好的隔热性能和优异的力学性能等特点,因而广泛应用作为固体火箭发动机内绝热层。研究发现,经用不同 POSS 改性的梯形 POSS/EPDM、含磷 POSS/EPDM 和八乙烯基 POSS/EPDM 三者的热稳定性基本相当,均高于纯 EPDM^[37]。

上述的研究可以看出,反应型 POSS 可以和改性树脂进行共价反应,在聚合物改性体系中形成更加刚性、耐温性的链段,限制高分子链的运动,进而可以提高其耐热性。

2.3 POSS 改善聚合物的阻燃性

将 POSS 共聚引入到聚合物中,或在 POSS 杂化材料中引入阻燃结构单元如含磷阻燃剂等,可以显著改善聚合物的阻燃性能^[36,38]。杨荣杰等已经总结了前期 POSS 在阻燃领域的相关研究进展^[1],在这里我们只总结此后的相关研究。

Wu 等发现,七苯基乙烯基 POSS(HPVPOSS)与液体硅橡胶(ALSR)共聚,在 100 份橡胶中添加 10 份 HPVPOSS 后,改性体系的热释放峰值速率(PHRR)和总热释放量(PSPR)分别比 ALSR 降低 31.8% 和 28.7%。他们认为,阻燃与自由基猝灭作用和催化 ALSR 交联形成炭化结构有关。在热解中,HPVPOSS 易生成较为稳定的刚性核自由基和苯基自由基,抑制凝聚相中 ALSR 的热降解并降低了气相中的活性自由基浓度;另一方面,在橡胶表面形成致密的陶瓷保护层,有效地阻碍了传热和氧扩散,抑制了橡胶的进一步热降解^[39]。羟基和环氧基 POSS(P-POSS 和 E-POSS)可分别改善双环戊二烯双酚双氰酸酯(DCPDCE)的阻燃性能。与 E-POSS 复合材料相比,P-POSS 复合材料具有更好的阻燃性能和热性能^[40]。

利用新的合成手段将 POSS 引入到有机阻燃剂中,可以提升阻燃效果,同时保持聚合物良好的机械性能。利用七异丁基-氨丙基 POSS、聚甲醛、含磷阻燃剂可以合成一种含两个磷阻燃剂结构的 POSS (POSS-bisDOPO),并以此与钛酸四丁酯为共改性剂,可以制备得到力学性能较高的一种阻燃型环氧树脂。含 5% POSS-bisDOPO 的复合材料的 LOI 值达到 31.0%,PHRR 与热释放速率(THR)分别降至 28.4W·g⁻¹和 1.7kJ·g⁻¹。SEM 分析表明,EP 复合材料的残余炭具有蜂窝状内层和连续致密的外层,有利于形成有效的物理屏障,防止热和氧的渗透。在燃烧过程中,磷、硅和钛的协同作用加速了凝聚相的形成,并形成了连续且紧凑的炭层,防止了聚合物的进一步燃烧^[41]。

用 N-苯基氨基丙基-POSS 与二苯基次膦酰氯反应,可以合成含磷和氮的新型官能化多面体低聚倍半硅氧烷(F-POSS)阻燃剂,由它通过熔融共混法就可制备 POSS/聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯(PBT)的纳米复合材料 PBT/F-POSS。此纳米复合材料具有更好的机械性能、热稳定性和耐热氧化性能。F-POSS 对 PBT 在无火焰烟密度试验早期加热阶段的产烟有较明显的抑制作用。与纯 PBT 相比,PBT/F-POSS 的峰值放热率、峰值产烟率、峰值二氧化碳产量和峰值一氧化碳产量分别降低了 50%、46%、45% 和 35%。这是因为在膨胀和碳化过程中,F-POSS 的膦基基团可以捕获 PBT 产生的自由基或分解产物,从而形成稳定的 SiO_xC_yP_z 网络^[42]。

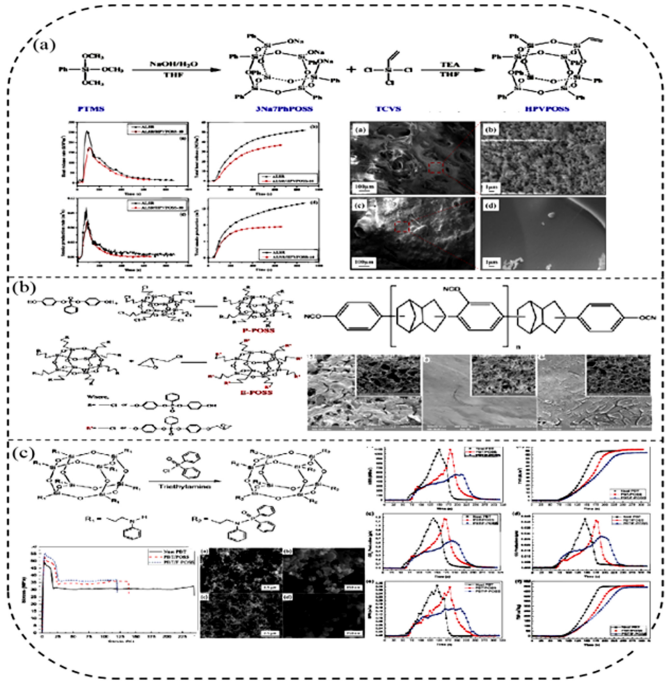


图 7 POSS 结构与其改性材料的阻燃性能(a)^[39]、(b)^[40]和(c)^[42]

Figure 7 Flame retardant properties of POSS modified materials(a)^[39], (b)^[40] and (c)^[42]

上述分析可以看出,当 POSS 与聚合物之间能够形成交联网络或将阻燃结构单元引入 POSS 分子结构中,可以显著提高聚合物的阻燃性。所以,设计新反应型 POSS 将是利用 POSS 改善聚合物阻燃性的关键。

2.4 POSS 改善聚合物的介电性能

POSS 笼型的空心核具有低的介电常数和低的介电损耗,可以作为降低聚合物介电常数与介电损耗的改性剂;在介电性能良好的树脂增韧改性体系中,也能保持其较低的介电常数与介电损耗^[20,43~45]。

氰酸酯树脂是一种介电性能优异的热固性树脂,难以进一步降低其介电常数与介电损耗。文献^[44]报道,采用刚性的苯并噁嗪基 POSS(BZPOSS)改性形成的双酚 A 氰酸酯(BADCy)纳米复合材料在 1MHz 下介电常数可以降低至 2.01,介电损耗也仅为 0.0070。

Hao 等以二酚 POSS(2OH-DDSQ)和三种不同结构的二氟芳香酮为原料,合成了 DDSQ-PAEKs 聚合物 PEEK、PEKK 和 PEEKDK。所合成的 DDSQ-PAEKs 在室温 1MHz 下的介电常数在 1.95~2.21 之间,都较低。其中,DDSQ-PEEK 的综合性能较好,在 1MHz 时介电常数为 1.95,静态水接触角(CA)为 100°,吸水率为 0.09%^[46]。

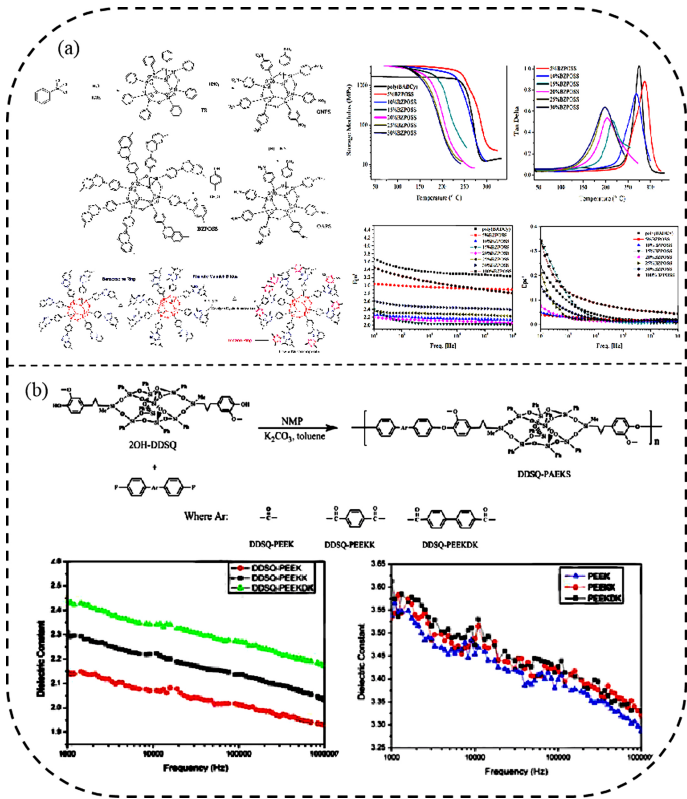


图 8 POSS 与改性树脂的介电性能(a)^[44]和(b)^[46]

Figure 8 Dielectric properties of POSS and modified resin (a)^[44] and (b)^[46]

作者课题组选用反应型 POSS 对 BMI 及 CE 的增韧改性表明,POSS 在大幅度提高韧性的同时,可以保持其介电性能不变^[16]。

3 POSS 改善无机纳米材料在聚合物中的分散性

无机纳米材料是一种新型的聚合物增强、增韧改性剂,不但可以增加其强度,还可以提高热性能、阻燃性等。但是,由于无机纳米材料与有机高分子材料的表面性能差异太大,导致其在聚合物中的分散性差,所形成的纳米复合材料界面相互作用弱。不过,可以通过对 POSS 结构上的有机基团的灵活设计,使

具有一定有机结构的 POSS 自身具有很好的流变性,从而可以对无机纳米材料粒子^[47]、天然纳米黏土^[48,49]、功能材料的表面进行改性,进而改善最终复合材料的性能^[47]。

例如,利用羟基异丁基 POSS 改善聚丙烯(PP)与纳米二氧化钛(TiO_2)的相容性,结果发现,在加工温度较高(240°C)的情况下,POSS 会转变成液体,其上的羟基会与 TiO_2 反应,从而保证其在 TiO_2 表面上的扩散和强界面相的构建,实现复合材料的增强改性。含有 5% (wt)POSS 的 PP- TiO_2 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别高于纯 PP 的 36.5MPa 和 $2.5\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[47]。

八氢丙基 POSS 可以与氧化石墨烯的含氧基团之间反应,合成得到八烷基氨基丙基 POSS (OapPOSS)功能化的新型石墨烯纳米材料,其可以在水性聚氨酯中很好地分散形成纳米复合材料。该纳米复合材料表现出优异的稳定性和较大的疏水性^[50]。

新型含磷多面体低聚硅倍半氧烷(P-POSS)可以制备功能化氧化石墨烯(P-POSS-GO),提高双马来酰亚胺树脂(DBMI)的阻燃性,改善材料的韧性。分析表明^[38],改性材料的降解活化能提高,P-POSS-GO 也可以促进隔热炭层的生长。多面体低聚硅倍半硅氧烷-石墨烯氧化物(POSS-GO)还可以改善聚合物的导热性,最佳情况下复合材料的导热性可以提高 63.16%^[51]。

4 POSS 在其它功能材料领域应用

POSS 对聚合物的改性研究所涉及的领域远不止本文中总结的这些。随着反应型、新型功能 POSS 的不断出现,POSS 在改善聚合物结晶性^[23, 52~55]、疏水性^[56~58]、新型 POSS 共轭聚合物发光性能^[13, 18, 19, 59]等领域也都呈现广泛的应用前景。

POSS 自修复水凝胶也是近几年研究的热点^[3, 60~62]。利用硫(S_8)与含不饱和键的 POSS 反应,可以制备具有自修复功能的杂化聚合物 POSS(S-MMA-POSS)。将该自愈合材料与热固性树脂聚苯并噁嗪(PBz)进行自固化或共固化,可制备出具有自愈合能力的复合材料^[63]。含有柔性链的八取代(呋喃-2-甲基)POSS 通过 Diels-Alder 反应可以形成具有自修复功能的弹性体。呋喃修饰的 POSS 聚合物的刚性及其柔性臂的反应性,不仅可以有效地修复损伤的表面,还可以保持 110°C 下网络的整体完整性^[64]。

POSS 在新能源领域也有广阔的应用前景^[65~75]。POSS 可以改善聚合物电解质的导电性、热稳定性与力学性能^[76~80],通过静电纺丝制备的 POSS 凝胶聚合物电解质薄膜其电导率和电化学窗口更高、稳定性更好^[81~83]。

5 展望

作为一种有机-无机分子内杂化纳米材料,POSS 具有非常广阔的应用前景。但是,POSS 的合成还存在反应过程复杂、效率较低、收率较低等问题;满足实际需求的反应型 POSS 的品种还比较有限。所以,POSS 未来的发展方向以需求为牵引,一方面优化反应型 POSS 的合成工艺,提高其收率,为高性能聚合物的改性奠定基础;另一方面利用各种新合成方法、成熟的合成技术,设计更具应用价值的、更高反应活性的新型 R 基取代 POSS,进一步提升 POSS 对聚合物综合性能的改善效果,实现所设计的 POSS 能同时提高聚合物力学性能、热性能及阻燃等综合性能的目的。通过与功能材料领域设计合成具有特殊结构的聚合物,提升原有聚合物材料本身的功能相结合,开发更具应用价值的功能 POSS 新材料。

参考文献:

- [1] Zhang W J, Camino G, Yang R J. Prog Polym Sci, 2017, 67: 77.
- [2] Chen H L, Jiao X N, Zhou J T. Funct Mater Lett, 2017, 10(2): 1730001.
- [3] He H W, Chen S, Tong X Q, An Z H, Ma M, Wang X S, Wang X. Langmuir, 2017, 33(46): 13332.
- [4] 管兴华, 强秀, 马晓燕, 夏雨, 余韬, 侯宪冰. 西北工业大学学报, 2015, 33(4): 699.
- [5] 张帆, 管兴华, 马晓燕, 陈芳, 屈枫锦. 高分子学报, 2015, 07: 852.

- [6] 马莉, 宋江选, 李齐方. 高分子通报, 2013, 04: 151.
- [7] 王灵侠, 马晓燕, 金龙, 陈芳, 吴涛. 材料工程, 2016, 44(11): 33.
- [8] Xin C L, Ma X Y, Chen F, Song C Y, Qu X H. J Appl Polym Sci, 2013, 130(2): 810.
- [9] 强秀, 马晓燕, 夏雨, 栗志广, 余韬. 高分子学报, 2014, 03: 406.
- [10] Kunthom R, Jaroentomeechai T, Ervithayasuporn V. Polymer, 2017, 108: 173.
- [11] Karuppasamy K, Prasanna K, Vikraman D, Kim H S, Kathalingam A, Mitu L, Rhee H W. Polymers-Basel, 2017, 9(6):192.
- [12] Rahimifard M, Ziarani G M, Badieli A, Yazdian F. J Inorg Organomet P, 2017, 27(4): 1037.
- [13] Zhang Y, Yue T, Cao H L, Gao Y, Zhang W A. Asian J Org Chem, 2017, 6(8): 1034.
- [14] Qiang X, Chen F, Ma X Y, Hou X B. J Appl Polym Sci, 2014, 131(16): 40652.
- [15] Yu C Y, Kuo S W. Ind Eng Chem Res, 2018, 57(7): 2546.
- [16] 田丹, 索奇, 马晓燕. 复合材料学报, 2020, 37.
- [17] Suenaga K, Tanaka K, Chujo Y. Chem-Eur J, 2017, 23(6): 1409.
- [18] Wang D X, Sun R X, Feng S Y, Li W S, Liu H Z. Polymer, 2017, 130: 218.
- [19] Sun R X, Feng S Y, Wang D X, Liu H Z. Chem Mater, 2018, 30(18): 6370.
- [20] Qiu J J, Xu S, Liu N, Wei K, Li L, Zheng S X. Polym Int, 2018, 67(3): 301.
- [21] Imoto H, Wada S, Naka K. Dalton T, 2017, 46(19): 6168.
- [22] Mohamed M G, Kuo S W. Polymers-Basel, 2019, 11(1).
- [23] Mao H D, Liu Y S, Liu W, Nie M, Wang Q. Plast Rubber Compos, 2017, 46(7): 322.
- [24] Mishra K, Pandey G, Singh R P. Polym Test, 2017, 62: 210.
- [25] Mishra K, Singh R P. Polym Compos, 2018, 39: E2445.
- [26] Liu Z B, Hu D, Huang L, Li W Q, Tian J H, Lu L, Zhou C R. Chem Eng J, 2018, 346: 649.
- [27] 辛存良, 马晓燕, 宋春莹, 侯宪冰, 屈小红. 中国塑料, 2012, 26(9): 52.
- [28] Zhao L Z, Li J H, Li Z J, Zhang Y C, Liao S Q, Yu R T, Hui D. Compos Part B-Eng, 2018, 139: 40.
- [29] Jothibasu S, Chandramohan A, Kumar A A, Alagar M. J Macromol Sci A, 2018, 55(5): 433.
- [30] Li X D, Yu B F, Zhang D X, Lei J, Nan Z. Polymers-Basel, 2017, 9(8): 334.
- [31] Longhi M, Pistor V, Zini L P, Birriel E J, Kunst S R, Zattera A J. Polym Compos, 2017, 38: E229.
- [32] Sharma A K, Sloan R, Wiggins J S. Polymer, 2017, 114: 298.
- [33] Gu P Z, Yang G, Lee S C, Lee J K. Fiber Polym, 2017, 18(1): 131.
- [34] Lin Y, Song M. React Funct Polym, 2018, 129: 58.
- [35] Li X D, Zhou F, Zheng T, Wang Z Q, Zhou H, Chen H R, Xiao L, Zhang D X, Wang G H. Polymers-Basel, 2019, 11(1): 54.
- [36] Li X D, Wang J, Sun Y J, Zhang D X, Zhu N, Jing L. Polym Degrad Stabil, 2018, 156: 279.
- [37] 王敏, 王明超, 朱文. 当代化工, 2018, 47(7): 1387.
- [38] Yang X M, Wang Y L, Li Y Y, Li Z P, Song T Y, Liu X, Hao J W. Polimery-W, 2017, 62(7/8): 576.
- [39] Wu T Y, Qiu J D, Lai X J, Li H Q, Zeng X R. Polym Degrad Stabil, 2019, 159: 163.
- [40] Tang C, Yan H X, Li S, Bai L H, Lü Q. Polym Test, 2017, 59: 316.
- [41] Zeng B R, Liu Y Z, Yang L, Zheng W, Chen T, Chen G R, Xu Y T, Yuan C H, Dai L Z. Rsc Adv, 2017, 7(42): 26082.
- [42] Zhu S E, Wang L L, Wang M Z, Yuen A C Y, Chen T B Y, Yang W, Pan T Z, Zhi Y R, Lu H D. Rsc Adv, 2017, 7(85): 54021.
- [43] Paszkiewicz S, Pawlikowska D, Szymczyk A, Dudziec B, Dutkiewicz M, Marciniec B, Linares A, Ezquerro T A. Polym Bull, 2018, 75(11): 4999.
- [44] Zhang S, Yan Y H, Li X D, Fan H J, Ran Q C, Fu Q, Gu Y. Eur Polym J, 2018, 103: 124.
- [45] Jiao J, Zhao L Z, Xia Y, Wang L. High Perform Polym, 2017, 29(4): 458.
- [46] Hao J M, Wei Y F, Li X S, Mu J X. J Appl Polym Sci, 2018, 135(15): 46084.
- [47] Li X, Mao H D, Liu Y S, Nie M, Wang Q. J Appl Polym Sci, 2017, 134(18): 44766.
- [48] Potsi G, Ladavos A K, Petrakis D, Douvalis A P, Sanakis Y, Katsiotis M S, Papavassiliou G, Alhassan S, Gournis D, Rudolf P. J Colloid Interf Sci, 2018, 510: 395.
- [49] Zhao Y L, Jiang X C, Zhang X Z, Hou L X. Polym Composite, 2017, 38: E443.
- [50] Hu L, Jiang P P, Bian G, Huang M, Haryono A, Zhang P B, Bao Y M, Xia J L. J Appl Polym Sci, 2017, 134(6): 44440.
- [51] Zhang C X, Li T X, Song H, Han Y Q, Dong Y Y, Wang Y M, Wang Q. Polym Compos, 2018, 39: E1890.
- [52] Lee A S, Jeon H, Choi S S, Park J, Hwang S Y, Jegal J, Oh D X, Kim B C, Hwang S S. Compos Sci Technol, 2017, 146: 42.
- [53] Czarnecka-Komorowska D, Sterzynski T. Polymers-Basel, 2018, 10(2).

[54] Parambath S V, Ponnamma D, Sadasivuni K K, Thomas S, Stephen R. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(43): 45447.

[55] Niemczyk A, Adamczyk-Tomiak K, Dziubek K, Czaja K, Rabiej S, Szatanik R, Dutkiewicz M. *Polym Compos*, 2019, 40: E350.

[56] Martinez-Pardo I, Shanks R A, Adhikari B, Adhikari R. *Carbohydr Polym*, 2017, 173: 170.

[57] 余韬, 马晓燕, 李毅卓, 栗志广, 强秀. *材料研究学报*, 2014, 28(1): 8.

[58] 张杰, 陈芳, 马晓燕, 尚蓓蓉, 孙坤. *材料研究学报*, 2015, 29(5): 337.

[59] Mao L C, Liu M Y, Xu D Z, Wan Q, Huang Q, Jiang R M, Shi Y G, Deng F J, Zhang X Y, Wei Y. *Appl Surf Sci*, 2017, 423: 469.

[60] Arsalani N, Kazeminava F, Akbari A, Hamishehkar H, Jabbari E, Kafil H S. *Polym Int*, 2019, 68(4): 667.

[61] Qin Z Z, Qu B L, Yuan L G, Yu X F, Li J G, Wang J, Lv H Y, Yang X N. *Polym Chem-UK*, 2017, 8(10): 1607.

[62] Yanagie M, Kaneko Y. *Polym Chem-Uk*, 2018, 9(17): 2302.

[63] Lin H K, Liu Y L. *Macromol Rapid Comm*, 2017, 38(10): 1700051.

[64] Nasresfahani A, Zelisko P M. *Polym Chem-UK*, 2017, 8(19): 2942.

[65] 孙坤, 陈芳, 马晓燕, 张杰, 张帆, 管兴华. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(3): 128.

[66] Chen H L, Jiao X N. *Solid State Ionics*, 2017, 310: 134.

[67] Huang Y, Liu B, Cao H J, Lin Y H, Tang S H, Wang M S, Li X. *J Solid State Electr*, 2017, 21(8): 2291.

[68] Lee J H, Lee A S, Lee J C, Hong S M, Hwang S S, Koo C M. *J Nanosci Nanotechnol*, 2017, 17(5): 3101.

[69] Liu B, Huang Y, Cao H J, Zhao L, Huang Y X, Song A, Lin Y H, Li X, Wang M S. *J Membrane Sci*, 2018, 545: 140.

[70] Liu B, Huang Y, Cao H J, Zhao L, Huang Y X, Song A M, Lin Y H, Wang M S, Li X. *J Solid State Electr*, 2018, 22(6): 1771.

[71] Liu B, Huang Y, Zhao L, Huang Y X, Song A M, Lin Y H, Wang M S, Li X, Cao H J. *J Membrane Sci*, 2018, 564: 62.

[72] Lu Q, Fu J F, Chen L Y, Shang D P, Li M M, Xu Y F, Jia R R, Yuan S, Shi L Y. *J Power Sources*, 2019, 414: 31.

[73] Shang D P, Fu J F, Lu Q, Chen L Y, Yin J T, Dong X, Xu Y F, Jia R R, Yuan S, Chen Y, Deng W. *Solid State Ionics*, 2018, 319: 247.

[74] Yeh S L, Zhu C Y, Kuo S W. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018, 18(1): 188.

[75] Zhong X P, Huang Y, Cao H J, Lin Y H, Liu B, Song A M, Chen Z M, Tang S H, Wang M S, Li X. *J Solid State Electr*, 2017, 21(3): 849.

[76] 管兴华, 孙坤, 张帆, 陈芳, 马敬玉, 马晓燕. *复合材料学报*, 2017, 34(7): 1437.

[77] Li Z G, Kong Q, Ma X Y, Zang D Y, Guan X H, Ren X H. *Nanoscale*, 2017, 9(24): 8249.

[78] Zhang J, Chen F, Ma X Y, Guan X H, Chen D Y, Hickner M A. *Int J Hydrogen Energ*, 2015, 40(22): 7135.

[79] Zhu L, Chen F, Ma X Y, Qiang X, Li Z G, Dong C, Zang D Y. *Adv Cond Matter Phys*, 2018: 3787843.

[80] 马敬玉, 孙坤, 马晓燕, 陈芳, 刘依, 杨凯淇. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(6): 54.

[81] 张杰, 陈芳, 马晓燕, 孙坤, 管兴华. *复合材料学报*, 2016, 33(1): 92.

[82] Liu Y, Ma X Y, Sun K, Yang K Q, Chen F. *J Solid State Electr*, 2018, 22(2): 581.

[83] Yang K Q, Ma X Y, Sun K, Liu Y, Chen F. *J Solid State Electr*, 2018, 22(2): 441.

Progress in Synthesis of Reactive POSS Hybrid Nanomaterials and Their Modification to Polymers

LUO Cheng-chen¹, ZHANG Chi¹, MA Xiao-yan^{1*}, HOU Xiao^{2*}

(1. *Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China;*

2. *The Fourth Institute of China Aerospace Science and Technology Corporation, Xi'an 710025, China*)

Abstract: Polyhedral oligomeric polyhedral polycystoidosiloxane (POSS) are a kind of intermolecular organic-inorganic hybrid materials consisting both Si—O—Si cage-shaped three-dimensional inorganic structure and organic groups (Rs) bonded to silicon atoms. Since it not only has high strength and temperature resistance, but also has flexible molecular designability, it can be widely used in the modification of polymer. Reactive POSS refers to that the organic groups on POSS have high reactivity with its modified polymer, which can covalently bond polymer molecules, improve the dispersion of POSS in polymer matrix, enhance its interfacial adhesion, and improve the performance of the polymer to a greater extent. In this paper, the synthesis of reactive POSS, the progress of POSS in polymer toughening and reinforcing, heat-resistant and flame-retardant properties, dielectric properties modification are reviewed, and the progress of POSS in improving the dispersion properties of inorganic nanoparticles in polymer modification system is also summarized.

Key words: Reactive POSS; POSS polymer; Toughening and reinforcing; Heat and flame resistance; Dielectric properties