

功能性 POSS 制备的研究进展

Research progress in preparation of functionalized
polyhedral oligomeric silsesquioxanes

刘昊东,朱光明,任天宁

(西北工业大学 应用化学系,西安 710129)

LIU Hao-dong, ZHU Guang-ming, REN Tian-ning

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical
University, Xi'an 710129, China)

摘要: 作为一种特殊结构的有机/无机杂化纳米材料,笼形多面低聚倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS)具有优异的理化性能。本文对 POSS 的发展历程、分子结构特性进行总结,并重点对聚合物改性中常用的六面体功能性 POSS 的合成方法展开综述,包括硅烷水解法、官能团转化衍生法及“顶角-戴帽”法。所涉及的功能性 POSS 种类有:甲基丙烯酰氧丙基 POSS、乙烯基 POSS、氨基 POSS、环氧基 POSS、羟基 POSS 及部分单官能化 POSS。最后归纳出合成方法的影响因素,并将国内对功能性 POSS 的研究进行展望;未来的研究工作可注重对合成机理的进一步明确以及对现有工艺稳定性的改善,从而在提高产率的基础上降低成本,为工业化生产提供技术支持;同时可精确设计功能性基团的引入,合成更多新官能化 POSS。

关键词: 笼形多面低聚倍半硅氧烷;合成方法;有机/无机杂化纳米材料;研究进展

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001292

中图分类号: O634 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)12-0033-10

Abstract: As a series of novel organic/inorganic hybrid nanomaterials, nanostructured POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxanes) particles are one of the best choices for molecular structure design and modification owing to their fascinating physical and chemical properties. The preparation of functionalized POSS has attracted widespread attention, and it is of major academic significance to investigate the synthesis methods and reaction mechanism in depth. The development process and structural characteristics of POSS were summarized and the synthesis methods of functionalized POSS commonly used in polymer modification were reviewed in this paper, including silane hydrolysis/condensation reactions, functional group transformation derivation method and corner-capping reactions. The nanomaterials investigated in this review include methylacryloxypropanyl-POSS, vinyl-POSS, amino-POSS, epoxy-POSS, hydroxyl-POSS and partial mono-functional POSS. Finally, the influencing factors of these methods were discussed and the domestic research on functionalized POSS was prospected; the future research will focus on the further clarification of the synthesis mechanism and the stability of the existing processes for reducing the cost based on the improvement of the yield and providing technical support for industrial production; likewise, the introduction of functional groups can be precisely designed to prepare additional up-to-date reactive POSS.

Key words: POSS; synthesis method; organic/inorganic hybrid nanomaterials; research progress

在特种复合材料领域,国内外大量研究均选用各种无机填料通过不同方法引入聚合物基体中对其进行改性,形成了庞大的有机/无机杂化纳米材料体系^[1-6]。迄今为止所涉及的无机填料主要包括各种金属氧化物^[7],金属盐^[8]及其衍生物^[9],碳纳米管^[10]以及近年来新兴的石墨烯和笼形多面低聚倍半硅氧烷^[11]

(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS)。POSS 作为一种多功能有机/无机纳米材料,外部可反应性或非反应性基团,反应性基团可以实现其与聚合物之间的化学键合作用,非反应性基团能够改善 POSS 与聚合物之间的相容性。POSS 化合物不仅综合了有机组分和无机组分各自的优越性能,还具有

许多因两者的协同效应而引发的新性能。因此 POSS 在两类完全不同材料间的性能空白区承担着至关重要的媒介作用。POSS 复合聚合物材料解决了通常纳米材料在聚合物中固有的分散性差、难加工等问题,它的掺入可提高聚合物的使用温度、增强改性体系的力学性能、降低聚合物的介电常数等。功能性 POSS 分子携带有一个甚至多个活性基团,研究人员可根据不同反应需要针对性地设计出各种高反应活性纳米粒子。本文简要介绍了 POSS 的发展历程以及分子结构特性,重点对在聚合物改性中所涉及的常见六面体功能性 POSS 合成方法的研究进展进行综述,并展望了国内对于 POSS 合成方法的研究趋势。

1 POSS 的发展及结构特性

1.1 POSS 的发展历程

POSS 最初起源于 1946 年,Scott^[12]将二甲基二氯硅烷和甲基三氯硅烷在丁醇和甲苯的混合溶液中水解缩合,首次合成出笼型 POSS 结构(后经证实为八甲基 POSS)和不完全缩合的 POSS 三硅醇。1955 至 1965 年内相继报道出许多具有代表意义的研究成果。1955 年,Sprung 等^[13]以少量盐酸为催化剂,依照 Scott 的方法成功制备出甲基 POSS 并对其进行表征,同时将 POSS 分子结构进行了计算机模拟;同年,Barry 等^[14]分别使用氯基硅烷和乙氧基硅烷合成出甲基、乙基、丙基、丁基和环己基等多种 POSS 分子,并由元素分析仪和 XRD 确定其结构,首次提出了该类化合物具有立方和六角棱柱的形状。1959 年,Müller 课题组^[15]将三氯氢硅烷在浓硫酸中合成含氢硅树脂时分离出含氢 POSS,但当时的产率仅有 0.2%。在 1963 年,Vogt 等^[16]通过碱催化裂解甲基硅凝胶,将分离物分别通过红外、核磁、质谱等表征手段确定了甲基 POSS 的同系物(T_8, T_{10}, T_{12}),为甲基 POSS 结构的确定进一步提供了宝贵的数据。1965 年,Brown^[17]以苯基三氯硅烷和环己基三氯硅烷为反应单体系统地研究了苯基 POSS 和环己基 POSS 的合成原理以及相应的中间产物,为 T_8 型 POSS 的发展奠定了基础,同时还第一次发现了不完全缩合的环己基 POSS 单体(T_7),为 POSS 的衍生化提供了初步思路。1970 年,道康宁公司的 Frye 等^[18]改进氢基 POSS 的合成工艺,将产率由 0.2% 提高到 13%,虽然产率有较大提升,但还限制着氢基 POSS 的广泛应用;同时还探寻了三氯硅烷和三甲氧基硅烷在合成 POSS 时的不同反应条件,最终将该合成方法发展成熟。20 世纪 80 年代

末到 90 年代初,Feher 等^[19-20]为了将 POSS 应用到均相催化反应中,合成出以 POSS 为载体的催化剂,为 POSS 的功能化奠定基础。1991 年,Lichtenhan 等^[21]将 POSS 引入到聚合物中,有效改善了聚合物的理化性质,使聚合物的热稳定性和力学性能得到提升。这一研究成果引起了广泛关注,并推动了 POSS 的产业化。1998 年至今,美国 Hybrid Plastics 公司着重于研发各类 POSS 以满足工业部门需求,POSS 产品逐渐被商业化,持续推动着 POSS 合成与应用的发展^[22]。

1.2 POSS 的结构及功能特性

POSS 是一类表面可官能化的纳米粒子化合物,结构如图 1 所示,空间上具有三维多面体结构,其分子内部以 Si—O—Si 键的形式存在,每个硅原子上连接有机基团(R 基团)向外伸展,环绕在无机核的周围。该化合物通式为 $[RSiO_{1.5}]_n$ ($n=8, 10, 12$, 即 T_8, T_{10}, T_{12}),R 基团可分为反应性或非反应性基团。对于功能性 POSS 化合物,R 基团以烯基、羟基、环氧基等各种反应性官能团为主^[23]。由于 R 基的种类、性能较多,因此研究人员可根据不同需求合成性能各异的 POSS 分子^[24-26]。功能性 POSS 具有更高的反应活性,可通过物理共混或化学共聚(如活性 R 基团和聚合物基体反应形成聚合物接枝 POSS 型复合材料)的方法引入聚合物,从而制备出不同结构的多功能、灵活性强、性能优良的有机/无机杂化复合材料。

POSS 的分子结构决定了其具有如下特性:

(1)中空刚性笼形内核决定了 POSS 的密度较低,气体渗透性好,以及具有较低的介电常数和优良的光学性能;

(2)本身具有的无机硅氧骨架结构使 POSS 具有优异的热稳定性、抗辐射性和抗氧化性。一方面,由于 Si—O 键能远高于 C—C 键能,当 POSS 分子键接到聚合物的主链或侧链上时,杂化材料在玻璃化转变温度以上甚至温度到达熔点开始融化时,POSS 分子的结构和性能仍然可以保持稳定^[27]。另一方面,当高温氧化分解 POSS 表面的有机基团时,由于 Si—O—Si 对氧自由基非常稳定,POSS 降解后仍可在聚合物基体表面形成 SiO_2 陶瓷保护层,起到隔热、防辐射以及结构支撑等作用^[28];

(3)POSS 分子 Si—O—Si 键间距仅约为 0.5nm,在纳米尺度下具备诸如表面与界面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和量子尺寸效应等,使其表现出热力学、光学、电学、磁学和声学等特殊性质^[29-31];POSS 具备的优异性能使其受到更多学者的重视,并且逐渐

在耐热阻燃材料、介电材料、发光材料、封装材料、液晶材料、生物医学材料和绝缘材料^[32-37]等领域得到广泛应用。

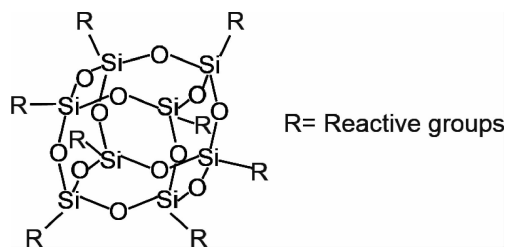


图 1 笼型倍半硅氧烷结构示意图

Fig. 1 Structure of cage silsesquioxanes (T_8)

2 功能性 POSS 合成方法研究进展

目前国内外对功能性 POSS 的合成方法主要分为：硅烷水解法、官能团转化衍生法以及“顶角-戴帽”法。

2.1 硅烷水解法

硅烷水解法是最为直接的合成方法，分为水解反应与缩合反应两个阶段，主要应用于全同 POSS 的制备。合成原料为 $RSiX_3$ 型硅烷， X 主要是氯基或烷氧基， R 为各种功能性基团如烯基、环氧基、羟基、氨基等。反应通式如下：

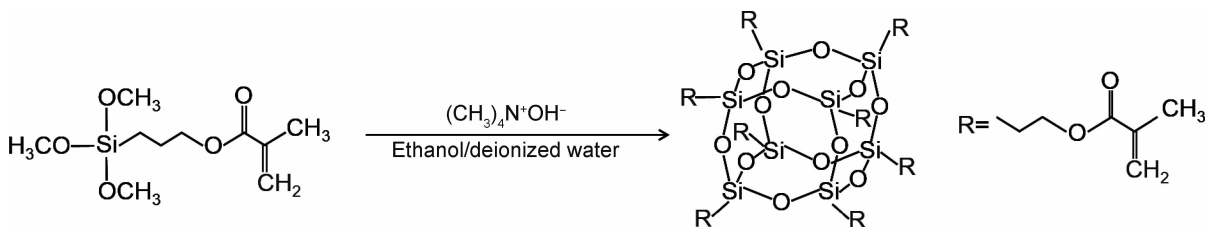
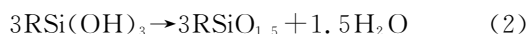


图 2 硅烷水解法制备 MA-POSS 示意图

Fig. 2 Schematic diagram of MA-POSS prepared by silane hydrolysis/condensation reactions

乙烯基 POSS 是改性聚合物的重要原料之一，主要通过乙烯基三氯硅烷或乙烯基三烷氧基硅烷由硅烷水解法制得^[42]，反应式如图 3 所示。Huang 等^[43]以甲醇-石油醚-二氯甲烷为溶剂，在无水三氯化铁和浓盐酸的催化作用下将乙烯基三氯硅烷水解缩合得到了八乙烯基 POSS。该工艺反应时间短，产率达到 34.7%，产物热稳定性良好，但是反应过程和实验后处理比较复杂。对反应条件的研究发现，适度延长反应时间或提高溶剂中甲醇的质量分数均可以提高产率。白雪涛^[44]改用乙烯基三甲氧基硅烷为反应物，溶剂选用无水乙醇，在浓盐酸催化作用下反应最终获得白色产物，后经环己烷洗涤，在四氢呋喃和甲醇的混合溶液



硅烷在溶剂中首先经水解得到三羟基硅烷，随后发生自缩合以生成笼状倍半硅氧烷的 $Si-O-Si$ 键，后进一步形成半环，半环之间缩合为多环结构，最终形成笼状分子。此法反应周期长，产率受催化剂的种类、溶剂的性质、 R 基团、温度、 pH 值等因素影响。这些影响因素在大量研究中均有涉及，但从未做出较为系统完善的定量分析，这是由于在很多情况下，上述因素经常相互影响制约，使得水解缩合反应更加复杂。

早期 Takahashi 等^[38]采用碱催化水解缩合法，以 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 为主反应物，乙醇和去离子水为溶剂，在四甲基氢氧化铵催化作用下制备出八甲基丙烯酰氧丙基 POSS (MA-POSS)，反应式如图 2 所示。经表征包括 T_8 型 MA-POSS 在内还存在部分不完整的笼状、梯状或其他结构的化合物，产率为 56%。蔡华轮等^[39]在此基础上对工艺进行改进，溶剂改用异丙醇，产物用甲苯溶解后加入四甲基氢氧化铵，体系除水后回流，洗涤干燥得到最终产物，产率较高。而 Liu 等^[40-41]采用酸催化水解缩合法，将乙烯基三甲氧基硅烷、KH-570、乙酸乙酯按一定比例于 20℃ 下混合，缓慢加入盐酸反应得到具有较高反应活性的聚七乙烯基单甲基丙烯酰氧丙基 POSS，反应时间较长，但未提及产率。

中重结晶得到八乙烯基 POSS。TEM 表征得出产物是以晶体聚集体的形式存在，尺寸分布较大。也有学者^[45]改用丙酮为溶剂进行反应，在二氯甲烷与丙酮的混合溶剂中重结晶制得八乙烯基 POSS，但未提及产率，产物在甲醇、乙醇和丙酮等溶剂中溶解性较差。孙彩云等^[46]在此基础上利用正交设计法研究了乙烯基三乙氧基硅烷在酸催化作用下水解缩合制备八乙烯基 POSS 的合成工艺，探讨了反应温度、反应时间以及盐酸用量对八乙烯基 POSS 产量的影响。结果表明：反应时间和反应温度的改变对八乙烯基 POSS 的产量影响显著，盐酸用量的改变对八乙烯基 POSS 的产量无明显影响。

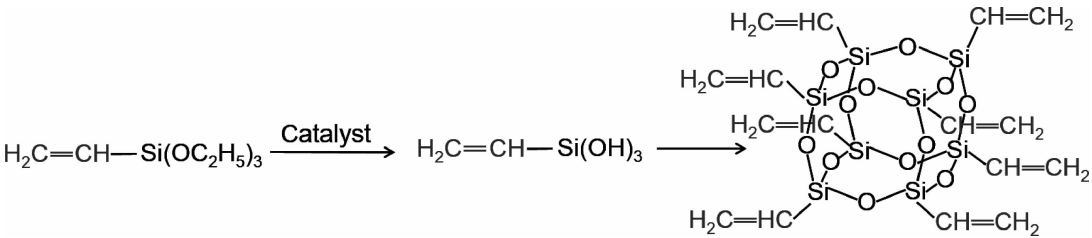


图 3 硅烷水解法制备八乙烯基 POSS 示意图
Fig. 3 Schematic diagram of preparation of octa-vinyl-POSS by silane hydrolysis/condensation reactions

氨基 POSS 的合成通常包括两种方法：硅烷水解法和氧化还原法。氨基 POSS 的合成过程相对复杂，步骤繁琐，合成周期长，产率较低且成本高昂。当前氨基 POSS 的制备大多仅限于实验室规模，实现工业化大批量生产仍面临诸多挑战^[47-50]。美国 Hybrid Plastic 公司目前虽已将部分 POSS 产品实现了工业化生产，其中甚至包括氨基 POSS，但出售价格仍维持在相当高的水平。许漪^[51]采用硅烷水解法，以 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)为原料，溶剂为环己烷，在盐酸溶液的催化作用下水解缩合制备出结构规整的含有八个氨丙基的笼形倍半硅氧烷(POSS—NH₂)，该制备工艺相对简便，产率 80%。雷星锋^[52]则改用无水乙醇为溶剂，将 KH-550 和苯基三乙氧基硅烷按 1：3 摩尔比混合，在四乙基氢氧化铵的催化下反应，经甲醇/四氢呋喃与 N,N-二甲基乙酰胺分别进行过

滤洗涤得到六苯基双氨基 POSS，产率为 36.4%。由 XPS 分析 Si—C 和 C—N 峰对应的积分面积可粗略估算出 Si—C 与 C—N 键的摩尔比为 3.6，接近于理论值 4.0。

总结文献得出采用硅烷水解法制备环氧基 POSS 时，直接在酸性或碱性条件下进行水解容易导致环氧基开环，并且合成工艺较为复杂，环氧基易被破坏，因此难以得到具有规整笼型结构的倍半硅氧烷，产率较低^[53-56]。王文平等^[57]在此基础上对合成工艺进行改进，将 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)缓慢加入异丙醇中，以四甲基氢氧化铵为催化剂，除去异丙醇后加入甲苯，用饱和食盐水调节体系 pH 值至中性，除甲苯洗涤干燥得到最终产物，但未提及产率，反应过程如图 4 所示。该工艺操作简单且能够有效保护环氧基团，具有较高的研究价值。

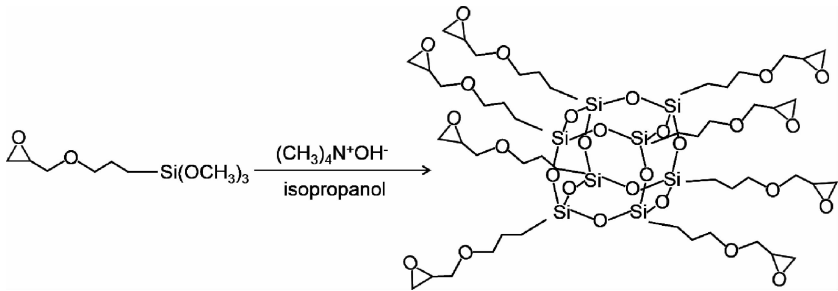


图 4 硅烷水解法制备 γ -缩水甘油醚氧丙基 POSS 示意图
Fig. 4 Schematic diagram of preparation of γ -glycidyloxypropyl-POSS by silane hydrolysis/condensation reactions

2.2 官能团转化衍生法

官能团转化衍生法也是合成全同 POSS 的主要方法之一，是指以几种常见的 POSS 分子为前躯体，在保持笼形结构的基础上对已有的 R 基团进行官能化反应得到一系列含目标反应性基团的 POSS 衍生物，主要包括取代法，硅氢加成法，氧化还原法。目前应用较为广泛的前躯体主要包括氨基 POSS、八苯基 POSS 和八乙烯基 POSS。

早期制备氨基 POSS 时采用氧化还原法，通常是对八苯基 POSS 先由发烟硝酸硝化，再经还原反应可

得到氨苯基 POSS。郭志龙^[58]首先将苯基三氯硅烷在酸性催化剂条件下进行硅烷水解反应，制备三维立体结构的八苯基 POSS(OPS)，第二步加入发烟硝酸对 OPS 进行官能化(硝化)得到八硝苯基 POSS 中间体，然后在钨碳催化剂与四氢呋喃共同作用下，将八硝苯基 POSS 还原为八氨苯基 POSS，反应过程如图 5 所示。该工艺流程复杂，所需时间较长，产率较低。相比氧化还原法，硅烷水解法耗时短，原料消耗较少，反应条件相对温和。八氨苯基 POSS 作为前躯体在酸性条件下与炔丙基溴发生取代反应可制得含有八个末端炔

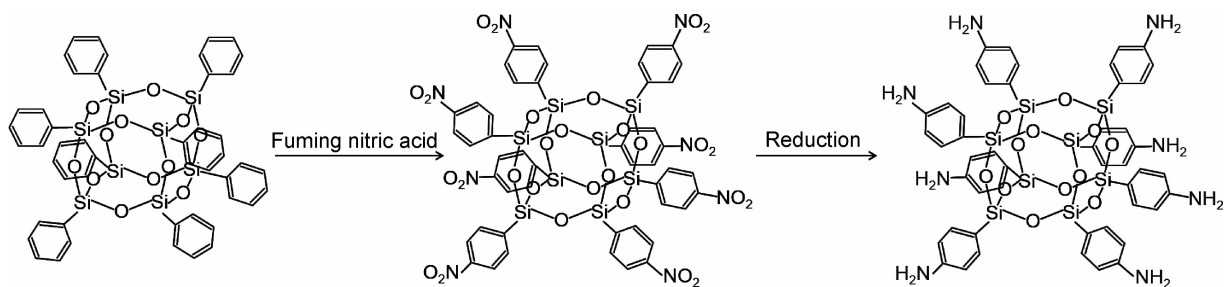


图 5 氧化还原法制备八氨基苯基 POSS 示意图

Fig. 5 Schematic diagram of preparation of octa-amino-phenyl-POSS by redox method

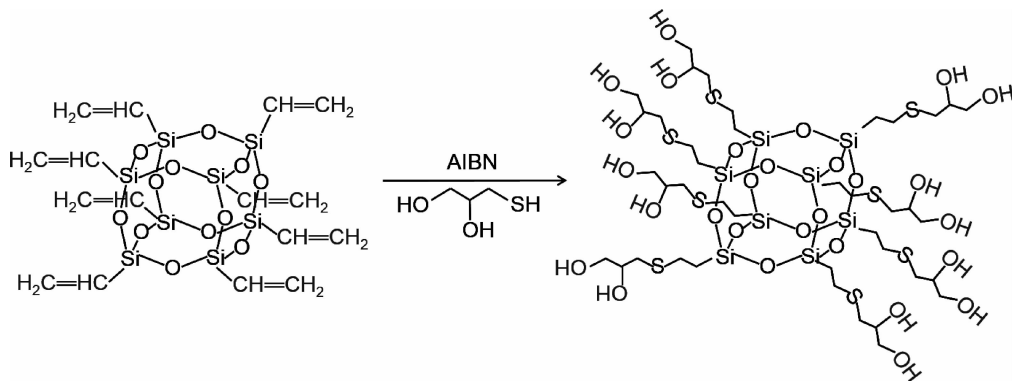
基的八炔丙基氨基苯基 POSS^[59]。

刘云彦等^[60]首先通过硅烷水解法制备了八氢基 POSS, 然后采用官能团转化法将其与烯丙基缩水甘油醚进行硅氢加成反应, 得到八缩水甘油醚氧丙基 POSS, 第一步所合成的八氢基 POSS 产率为 19.6%, 相对较高, 但最终产物收率未提及, 且两种 POSS 合成过程中涉及大量甲苯的使用。出于安全考虑可探究更为绿色健康的合成工艺。乙烯基 POSS 是官能团转化法常用的中间体^[61], 在氧化剂的作用下, 乙烯基可以被氧化为环氧基。Xu 等^[62]以 3-氯过氧苯甲酸为氧化剂, 二氯甲烷为溶剂氧化八乙烯基 POSS 得到八环氧基 POSS。相对于前者, 此工艺保证了反应的低毒性, 但是经该类方法制备的环氧基笼形倍半硅氧烷, 平均每个分子只携带有 3~4 个环氧基团, 且环氧基相对位置不固定, 最终所得产物是含有不同数量和不同位置环氧基的 POSS 混合物。截至撰稿, 文献中对于 R 基仅为羟基的 POSS 鲜有报道, 多数反应是将已有 POSS 作为前驱体进行改性处理得到含有羟基的 POSS 分子。这类 POSS 分子上的每个 R 基通常包括由 C 原子组成的短链, 且与碳链相连接的羟基数目不止一个, 合成工艺也较为复杂, 此处综述了几种较为典型的工艺过程。研究者^[63-64]以八乙烯基 POSS 为核心分子, 利用硫醇-烯点击反应将 α -硫代甘油(1-thioglycerol,

TG) 连接到 POSS 笼状结构上, 合成具有 16 个羟基的含硫元素的 POSS—OH₁₆, 反应过程如图 6 所示。TGA 结果显示, 相比于八乙烯基 POSS, POSS—OH₁₆ 具有更好的热稳定性。王砥等^[65]将 γ -氨基丙基 POSS 与苯基缩水甘油醚反应合成出多羟基 POSS, 产物 R 基上包含一个或两个羟基和苯基, 产率未提及, 但产物反应活性极高, 与环氧聚合物有良好的结合性, 大大提高改性体系的交联密度, 有效改善了在高温下的耐热性能。Liu 等^[66]根据官能团转化法将八氨基 POSS 溶于甲醇, 在碱性条件下经甲醛氧化得到多羟基笼形倍半硅氧烷。李佳敏^[67]第一步将四甲基氢氧化铵与四乙氧基硅在低温下由硅烷水解反应制得八聚四甲基铵倍半硅氧烷铵盐(POSS—NMe₄), 加入二甲基氯硅烷反应得到八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷(POSS—H), 产率为 58%, 第二步是由单烯丙基乙二醇和 POSS—H 在催化剂的作用下, 发生硅氢加成反应制得八聚[2-(2-羟基乙氧基)二甲基硅氧基]倍半硅氧烷(POSS—OH), 相对产率高达 97%, 反应过程如图 7 所示。

2.3 “顶角-戴帽”法

由硅烷水解法和官能团转化衍生法所得到的全同 POSS 分子是各向同性的, 在聚合物材料改性中只能作为交联剂形成不溶不熔的体型材料, 这在一定程度

图 6 硫醇-烯点击反应制备 POSS—OH₁₆ 示意图Fig. 6 Schematic diagram of preparation of POSS—OH₁₆ by thiol-ene click reactions

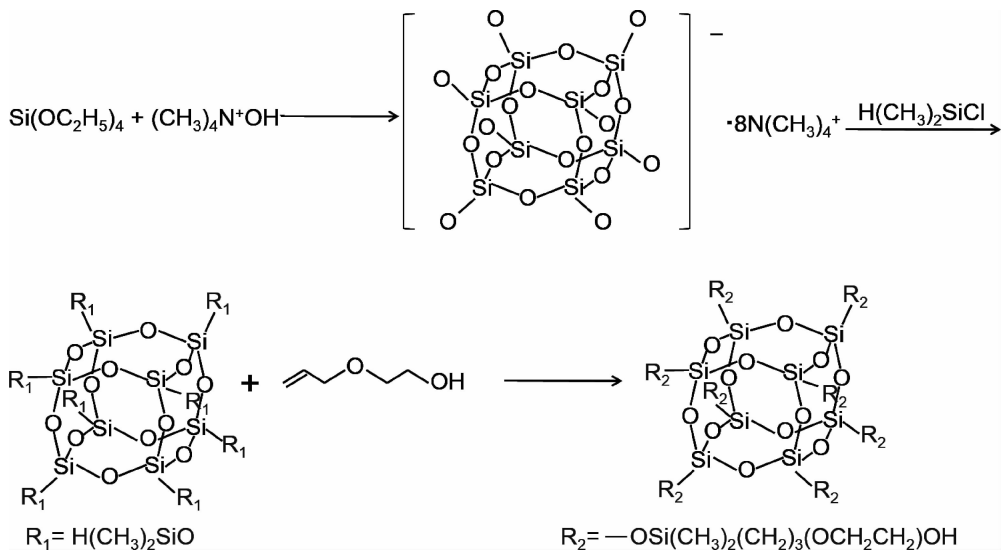


图 7 POSS—OH 合成示意图
Fig. 7 Schematic diagram of preparation of POSS—OH

上限制了 POSS 在聚合物改性领域的应用。若能将 POSS 分子中 8 个硅原子所连接的取代基进行不同的官能化,则可大大拓宽其应用领域。单官能化 POSS 是各向异性 POSS 发展的第一步,对整个有机/无机纳米杂化材料产业的发展起到了极大的推动作用。单官能化 POSS 分子中含有一个反应性官能团和 7 个非反应性官能团,分子式可写为 $\text{R}'\text{R}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ 。

早期制备单官能化 POSS 以共水解法和官能团取代法为主。共水解法是指将 RSiY_3 和 $\text{R}'\text{SiY}_3$ 两种反应物共同水解缩合制备单官能化 POSS。该法所得到的产物是许多种含有不同比例 R, R' 官能团 POSS 的混合物。当 RSiY_3 和 $\text{R}'\text{SiY}_3$ 的投料比为 7 : 1 时,单

官能化 POSS 在混合产物中所占的比例最高,但该法的产率很大程度上取决于反应时间和 Y 官能团,要得到纯净的单官能化 POSS 必须在合成后进行长时间的分离处理。官能团取代法是指全同 POSS 与活泼单体 R' 在催化剂的作用下取代一个 R 基团,直接生成单官能化 POSS。该法具有一定局限性,一般仅适用于 R 基中含有活泼氢原子的同取代 POSS,可通过有机化学中常见的硅氢加成反应来实现。“顶角-戴帽”法是指 RSiY_3 型硅烷先经水解缩合生成“缺角”(T₇)结构, T₇ 的“缺角”处含有 3 个非常活泼的基团(如图 8 所示, $\text{X}=\text{OH}, \text{Na}, \text{NMe}_4$ 等),可进行多种反应生成所需要的单官能化 POSS 单体。第二步是向 T₇ 中加入

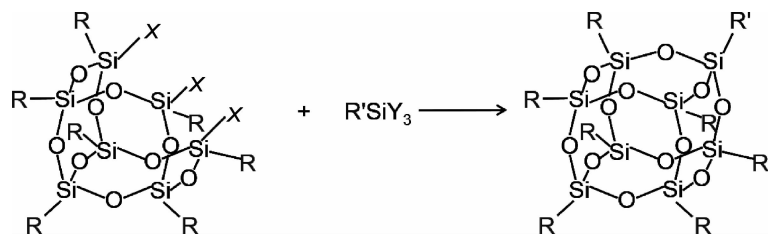


图 8 “顶角-戴帽”法反应示意图
Fig. 8 Schematic diagram of corner-capping reactions

含有等物质的量的含目标取代基硅烷单体,在催化剂作用下进一步缩合闭环得到笼形六面体(T₈)结构。

早期制备 T₇ 时,研究者通常采用“顶角-打开”法,即将完全缩合的 POSS 分子在酸性或碱性条件催化作用下打开一个顶角形成 T₇ 结构,合成难度大,所得样品为多种产物的混合物,分离步骤多,工艺复杂^[68-72]。然而“顶角-戴帽”法直接以硅烷为原料,不需制备 T₈,

溶剂消耗量少,为单官能团 POSS 的大规模应用创造了先决条件^[73]。张文红^[74]采用不完全水解缩合法以环戊基三氯硅烷为原料制备出化学纯的三羟基七环戊基 POSS,接着选择 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三氯硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷为盖帽单体分别合成出带有 $\text{C}=\text{C}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的单官能团 POSS。然而环戊基并非 T₇ 结构中的唯一的 R 基团。肖俊平等^[75]以异丁基三

甲氧基硅烷为原料,通过不完全水解缩合反应合成了产率为 97% 三羟基七异丁基 POSS,该 T_7 结构分别与乙烯基三氯硅烷、三氯氢硅、四氯化硅、3-氯丙基三氯硅烷进行“顶角-戴帽”反应,得到一系列单官能化 POSS。考虑到苯基作为 R 基时,相比环戊基与异丁基具有更高的热稳定性,Hu 等^[76]采用两种工艺流程在碱催化作用下对苯基三乙氧基硅烷进行水解缩合制备三羟基七苯基 POSS,再分别与氨丙基三甲氧基硅烷,三甲氧基硅烷反应制得氨丙基七聚苯基 POSS 和氢基七聚苯基 POSS。总结发现相比于氢氧化钠(产率 97.9%),以氢氧化锂(产率 98.1%)为催化剂制备三羟基七苯基 POSS 时,虽然反应时间较长,但是溶剂不需要严格干燥,反应条件易控制,后期体系溶液可直接加酸中和。相对于共水解法和官能团取代法,“顶角-戴帽”法操作简单,耗时短,易分离且产率高,其精髓在于 T_7 的合成以及盖帽单体的选择。

3 结束语

功能性 POSS 的种类及相应的合成工艺较多,根据文献可总结出如下几方面影响因素:

(1) 催化剂对产物以及反应进程的影响

水解缩合反应中所用到的催化剂分为酸催化剂(通常使用盐酸)与碱催化剂(如四烷基氢氧化铵、氢氧化钠、氢氧化锂等)。酸催化简便易行,耗时长且溶剂消耗较大,虽然可以有效控制反应进程,但产物较难分离,通常包含不同结构的 POSS,产率相对低;碱催化反应速率快,产率相对高,但反应条件不易控制,速率过快易导致凝胶,降温时间延长易导致副产物增加,利于合成 R 基团较大的 POSS。

(2) 水的用量

反应时向体系中加入水的速率不宜过快。水量较少有利于笼状 POSS 的合成,水量过多则会降低反应能垒,加快水解缩合的反应进程,最终易生成多聚或梯状硅氧烷,导致产率下降。

(3) 溶剂的选择

POSS 的合成反应遵循相似相溶原理。介电常数较大、极性较强的溶剂易与极性较大的硅醇或硅醇盐形成氢键,这对稳定半缩合 POSS 起到促进作用;而极性较弱的溶剂有利于极性小的 POSS 的合成。

(4) 反应温度对产物的影响

反应在较低温度下易生成 POSS,而体系温度较高时易生成硅氧烷混合物。

(5) 硅烷取代基—X 对反应进程的影响

在众多硅烷反应物中,水解速率:—Cl>—OH

>—OCOR>—OC₂H₅>—OCH₃。其中—Cl 在反应中生成 HCl 进一步促进水解缩合,—OR 反应速率相对较慢,反应速率易控,可避免凝胶的出现。

(6) R 基团对产物的影响

R 基团空间位阻较大时(如苯基、环己基、叔丁基、环戊基等),反应时优先生成半缩合 POSS,若空间位阻较小(如氨基、羟基等)则易完全缩合为笼状闭环结构。

功能性 POSS 作为一种新型有机/无机纳米杂化材料,独特的笼形结构赋予其诸多优良的性能,其分子的可设计性为各种新型材料的开发提供了良好的载体,成为近年来的研究热点。虽然功能性 POSS 的制备方法日趋成熟,但由于反应周期长、产品提纯难、部分结构产物的产率低、成本高等因素导致国内的合成工艺很难实现工业化。未来应着重于提升工艺稳定性,更加深入地研究功能性 POSS 合成机理,并改进现有制备方法,寻找合适的催化剂、溶剂、反应温度及分离提纯等工艺条件,缩短周期,提高产率,降低成本,为工业化生产提供技术支持,加大 POSS 官能化研究,精确设计功能性基团的引入,合成更多新官能化 POSS。

参考文献

- [1] SU J, YANG L, WANG Q. Dual polyhedral oligomeric silsesquioxanes polymerization approach to mutually-mediated separation mechanisms of hybrid monolithic stationary and mobile phases towards small molecules[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1533: 136-142.
- [2] RAHIMIFARD M, ZIARANI G M, BADIEI A, et al. Synthesis of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) with multifunctional sulfonamide groups through click chemistry[J]. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials*, 2017, 27 (4): 1-8.
- [3] 杨胜,陈珂龙,王智勇,等. 笼型倍半硅氧烷(POSS)的官能化、杂化以及在改性环氧树脂中的应用研究进展[J]. *航空材料学报*, 2019, 39(3): 10-24.
- [4] YANG S, CHEN K L, WANG Z Y, et al. Progress in functionalization, hybridization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and its application in modified epoxy resin[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019, 39(3): 10-24.
- [5] TANAKA K, CHUJO Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(5): 1733-1746.
- [6] MISASI J M, JIN Q, KNAUER K M, et al. Hybrid POSS-hyperbranched polymer additives for simultaneous reinforcement and toughness improvements in epoxy networks[J]. *Polymer*, 2017, 117: 54-63.
- [7] FU J F, LU Q, SHANG D P, et al. A novel room temperature POSS ionic liquid-based solid polymer electrolyte[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(11): 8420-8435.
- [7] HIROHARA T, KAI T, OHSHITA J, et al. Preparation of

- protic ionic liquids containing cyclic oligosiloxane frameworks[J]. RSC Advances, 2017, 7(17): 10575-10582.
- [8] HAO T, LIU X, HU G H, et al. Preparation and characterization of polyurethane/POSS hybrid aqueous dispersions from mono-amino substituted POSS[J]. Polymer Bulletin, 2016, 74(2): 1-13.
 - [9] SABET S M, MAHFUZ H, TERENTIS A C, et al. Effects of POSS functionalization of carbon nanotubes on microstructure and thermomechanical behavior of carbon nanotube/polymer nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(12): 8963-8977.
 - [10] SZUBERT K, PIEPIORKA M, JANKOWSKAWAJDA M, et al. Amino-functional silsesquioxanes (POSS)-effective glass surface modifiers in solidphase nucleic acid synthesis[J]. Current Organic Chemistry, 2017, 21(25):2597-2604.
 - [11] BLANCO I, BOTTINO F A, BOTTINO P, et al. A novel three-cages POSS molecule: synthesis and thermal behaviour [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2018, 134(2):1337-1344.
 - [12] SCOTT D W. Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes1[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 68(3): 356-358.
 - [13] SPRUNG M M, GUENTHER F O. The partial hydrolysis of methyltrimethoxysilane[J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77(15): 4173-4175.
 - [14] BARRY A J, DAUDT W H, DOMICONE J J, et al. Crystalline organosilsesquioxanes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77(16): 4248-4252.
 - [15] ZHANG W, MÜLLER A H E. Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(8): 1121-1162.
 - [16] VOGT L H Jr, BROWN J F Jr. Crystalline methylsilsesquioxanes[J]. Inorganic Chemistry, 1963, 2(1): 189-192.
 - [17] BROWN J F Jr. The polycondensation of phenylsilanetriol[J]. Journal of the American Chemical Society, 1965, 87(19): 4317-4324.
 - [18] FRYE C L, COLLINS W T. Oligomeric silsesquioxanes, $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 1970, 92(19): 5586-5588.
 - [19] FEHER F J, NEWMAN D A, WALZER J F. Silsesquioxanes as models for silica surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111(5): 1741-1748.
 - [20] FEHER F J, WYNDHAM K D, KNAUER D J. Synthesis, characterization and lectin binding study of carbohydrate functionalized silsesquioxanes[J]. Chemical Communications, 1998, 21(21): 2393-2394.
 - [21] LICHTENHAN J D, VU N Q, CARTER J A, et al. Silsesquioxane-siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxane[J]. Macromolecules, 1993, 26(8): 2141-2142.
 - [22] PHILLIPS S H, HADDAD T S, TOMCZAK S J. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2004, 8(1): 21-29.
 - [23] WANG J, ZAIDI S S A, HASNAIN A, et al. Multitargeting peptide-functionalized star-shaped copolymers with comblike structure and a POSS-core to effectively transfect endothelial cells[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2018, 4(6): 2155-2168.
 - [24] RAIMONDO M, GUADAGNO L, SPERANZA V, et al. Multifunctional graphene/POSS epoxy resin tailored for aircraft lightning strike protection[J]. Composites: Part B, 2018, 140: 44-56.
 - [25] GHANI K, KESHAVARZ M H, JAFARI M, et al. A novel method for predicting decomposition onset temperature of cubic polyhedral oligomeric silsesquioxane derivatives[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 132(1): 761-770.
 - [26] 胡智瑜, 马青松. 异质元素改性聚硅氧烷衍生 SiOC 陶瓷研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(7): 19-25.
 - HU Z Y, MA Q S. Research progress in SiOC ceramics derived from hetero element-modified polysiloxane[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 19-25.
 - [27] 侯桂香, 谢建强, 李婷婷, 等. MAP-POSS/不饱和环氧树脂混杂光固化膜制备与性能[J]. 材料工程, 2017, 45(8): 49-54.
 - HOU G X, XIE J Q, LI T T, et al. Preparation and properties of MAP-POSS/unsaturated epoxy resin hybrid ultraviolet light cured film[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(8): 49-54.
 - [28] 王灵侠, 马晓燕, 金龙, 等. 碱性 EP_b-POSS 增韧 E-51/DDS 环氧树脂的研究[J]. 材料工程, 2016, 44(11): 33-38.
 - WANG L X, MA X Y, JIN L, et al. Properties of E-51/DDS epoxy resin toughened by alkaline EP_b-POSS[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(11): 33-38.
 - [29] JIA L, ZHANG W C, TONG B, et al. Crystallization, mechanical and flame-retardant properties of poly(lactic acid) composites with DOPO and DOPO-POSS[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(7): 1-9.
 - [30] BLANCO I, ABATE L, BOTTINO F A. Synthesis and thermal behaviour of phenyl-substituted POSSs linked by aliphatic and aromatic bridges[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2017, 131(2): 1-9.
 - [31] WANG X, YANG Y, FAN L, et al. POSS-embedded supramolecular hyperbranched polymers constructed from a 1→7 branching monomer with controllable morphology transitions[J]. Science China Chemistry, 2018, 61(3): 311-318.
 - [32] GROCH P, DZIUBEK K, CZAJA K, et al. Copolymers of ethylene with monoalkenyl- and monoalkenyl(siloxy) silsesquioxane (POSS) comonomers-synthesis and characterization[J]. European Polymer Journal, 2017, 90: 368-382.
 - [33] 范海波, 刘艳林, 杨荣杰, 等. 芳炔树脂/POSS 固化相容性及热稳定性研究[J]. 材料工程, 2014(3): 1-6.
 - FAN H B, LIU Y L, YANG R J, et al. Compatibility and thermostability between polyarylacetylene composites and polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(3): 1-6.
 - [34] LUKASZ J, MATEUSZ J, MAGDALENA R, et al. Synthesis

- and microstructural properties of the scaffold based on a 3-(triethoxysilyl) propyl methacrylate-POSS hybrid towards potential tissue engineering applications[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(70): 66037-66047.
- [35] McMULLIN E, REBAR H T, MATHER P T. Biodegradable thermoplastic elastomers incorporating POSS: synthesis, microstructure, and mechanical properties [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(10): 3769-3779.
- [36] 窦金涛. 笼型八乙烯基倍半硅氧烷的结晶行为研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
DOU J T. Crystallization of octavinyl silsesquioxane[D]. Jinan: Shandong University, 2013.
- [37] KINOSHITA Y, WAKIMOTO K, GIBBONS A H, et al. Enhanced PIM-1 membrane gas separation selectivity through efficient dispersion of functionalized POSS fillers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 539: 178-186.
- [38] TAKAHASHI T, KATOH T, SAKUMA T, et al. Mechanical and thermal properties of the hybrid composites of vinyl ester resin and methacryl-substituted polysilsesquioxane [J]. *Polymer Composites*, 2010, 30(5): 591-596.
- [39] 蔡华轮, 许凯, 刘欢, 等. PC/POSS 复合材料的制备及热性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(12): 114-118.
CAI H L, XU K, LIU H, et al. Preparation and thermal properties of PC/POSS composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(12): 114-118.
- [40] LIU B, HUANG Y, CAO H, et al. A novel polyacrylonitrile-based porous structure gel polymer electrolyte composited by incorporating polyhedral oligomeric silsesquioxane by phase inversion method[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 22(7179): 1-13.
- [41] HUANG Y, LIU B, CAO H, et al. Novel gel polymer electrolyte based on matrix of PMMA modified with polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21(8): 1-9.
- [42] ZHANG Y, MAO Y, CHEN D, et al. Synthesis and characterization of addition-type silicone rubbers (ASR) using a novel cross-linking agent PH prepared by vinyl-POSS and PMHS[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2013, 98(4): 916-925.
- [43] HUANG X, XIE L, JIANG P, et al. Morphology studies and ac electrical property of low density polyethylene/octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane composite dielectrics[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(8): 2172-2183.
- [44] 白雪涛. PMMA-POSS 杂化材料的形态与热性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
BAI X T. Study on morphology and thermal properties of PMMA-POSS hybrid materials[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [45] GUO M, ÉRIC DAVID, FRÉCHETTE M, et al. Polyethylene/polyhedral oligomeric silsesquioxanes composites: dielectric, thermal and rheological properties[J]. *Polymer*, 2017, 115: 60-69.
- [46] 孙彩云, 李芝, 宋云. 正交设计在乙烯基 POSS 制备中的应用 [J]. *河北农业大学学报*, 2012, 35(4): 114-117.
SUN C Y, LI Z, SONG Y. Application of orthogonal design in the preparation of POSS[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2012, 35(4): 114-117.
- [47] RUAN Z, RONG W H, ZHAN X J, et al. POSS containing organometallic polymers: synthesis, characterization and solid-state pyrolysis behavior[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(20): 5994-6002.
- [48] LIU S, LANG X, YE H, et al. Preparation and characterization of copolymerized aminopropyl/phenyl silsesquioxane microparticle[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(5): 996-1001.
- [49] 魏化震, 李莹, 安振河. ZrB₂ 和 POSS 对碳布/酚醛复合材料烧蚀性能的影响[J]. *材料工程*, 2014(11): 38-42.
WEI H Z, LI Y, AN Z H. Effect of ZrB₂ and POSS on ablation properties of carbon fabric/phenolic composite[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(11): 38-42.
- [50] CHEN P, HUANG X, ZHANG Q, et al. Hybrid networks based on poly(styrene-co-maleic anhydride) and N-phenylaminomethyl POSS[J]. *Polymer*, 2013, 54(3): 1091-1097.
- [51] 许滨. 反应性笼形倍半硅氧烷 (R-POSS) 对纤维素纤维的改性 [J]. *人造纤维*, 2010, 40(6): 19-23.
XU Y. Modification of reactive cage silsesquioxane (R-POSS) on cellulose fiber[J]. *Artificial Fibre*, 2010, 40(6): 19-23.
- [52] 雷星峰. 功能型聚酰亚胺/硅膜材料构筑与性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2016.
LEI X F. Functional polyimide/silicon films: fabrication and properties[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2016.
- [53] LIN P H, KHARE R. Local chain dynamics and dynamic heterogeneity in cross-linked epoxy in the vicinity of glass transition [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(15): 6505-6510.
- [54] XU Y, YUAN J, MÜLLER A H E. Single-molecular hybrid nano-cylinders: attaching polyhedral oligomeric silsesquioxane covalently to poly(glycidyl methacrylate) cylindrical brushes[J]. *Polymer*, 2009, 50(25): 5933-5939.
- [55] CHEN L, HU Z, WU Z, et al. POSS-bound ZnO nanowires as interphase for enhancing interfacial strength and hydrothermal aging resistance of PBO fiber/epoxy resin composites[J]. *Composites: Part A*, 2017, 96: 1-8.
- [56] LI S, JIANG X, YANG Q, et al. Effects of amino functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on cross-linked poly(ethylene oxide) membranes for highly-efficient CO₂ separation [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2017, 122: 280-288.
- [57] 王文平, 江航. 多分散 POSS/环氧树脂复合材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(2): 36-38.
WANG W P, JIANG H. Study on preparation and properties of polydisperse-POSS/epoxy resin composites[J]. *New Chemical Materials*, 2013, 41(2): 36-38.
- [58] 郭志龙. POSS 改性耐紫外耐高温型涂层材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
GUO Z L. Study of POSS modified materials with both UV resistance and high temperature stability[D]. Beijing: Peking University of Chemical Technology, 2015.
- [59] 曾显栋. POSS 的合成及其 PET 复合材料的制备与性能[D]. 上

- 海: 东华大学, 2016.
- ZENG X D. The synthesis of POSS and its application in PET composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [60] 刘云彦, 李家峰, 张立功, 等. 镁锂合金表面阳极氧化热控膜层制备及性能[J]. 航空材料学报, 2018, 38(6): 36-42.
- LIU Y Y, LI J F, ZHANG L G, et al. Process parameters, characteristics and properties of anodic thermal control coating of magnesium-lithium alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(6): 36-42.
- [61] JIN J, TANG M J, ZHANG Z H, et al. Synthesis of POSS-functionalized liquid crystalline block copolymers *via* RAFT polymerization for stabilizing blue phase helical soft superstructure[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(16): 2101-2108.
- [62] XU H, YANG B, GAO X, et al. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid polymers with a well-defined structure from diamines and epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 101(6): 3730-3735.
- [63] 姚敏. 多羟基 POSS 及其聚合物杂化纤维材料的制备与表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- YAO M. Preparation and characterization of multi-hydroxyl POSS and polymer/POSS hybrid fibers[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [64] YE M F, WU Y W, ZHANG W C, et al. Synthesis of incompletely caged silsesquioxane (T7-POSS) compounds *via* a versatile three-step approach[J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44(7): 1-18.
- [65] 王砥, 张兴文, 付强. 多羟基 POSS 对改性环氧网络热性能的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, 42(4): 669-672.
- WANG D, ZHANG X W, FU Q. Influence of polyhydroxyl modifier on thermal properties of epoxy resin network[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2010, 42(4): 669-672.
- [66] LIU Y, ZHENG S, NIE K. Epoxy nanocomposites with octa(propyl glycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Polymer, 2005, 46(25): 12016-12025.
- [67] 李佳敏. 基于化学点击反应制备 POSS 基星型两嵌段聚合物[D]. 成都: 电子科技大学, 2014.
- LI J M. Preparation of POSS-based star two block copolymers *via* click chemistry[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2014.
- [68] BLANCO I, BOTTINO F A, CICALA G, et al. Synthesis and characterization of differently substituted phenyl hepta isobutyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane/polystyrene nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2014, 35(1): 151-157.
- [69] KUCUK A C, MATSUI J, MIYASHITA T. Synthesis and photochemical response of Ru(II)-coordinated double-decker silsesquioxane[J]. RSC Advances, 2018, 8(4): 2148-2156.
- [70] YEN Y C, YE Y S, CHENG C C, et al. The effect of sulfonic acid groups within a polyhedral oligomeric silsesquioxane containing cross-linked proton exchange membrane[J]. Polymer, 2010, 51(1): 84-91.
- [71] CHEN D, YI S, WU W, et al. Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using Vinyl-POSS derivatives as cross linking agents[J]. Polymer, 2010, 51(17): 3867-3878.
- [72] HUANG M, YUE K, HUANG J H, et al. Highly asymmetric phase behaviors of polyhedral oligomeric silsesquioxanes based multi-headed giant surfactants[J]. ACS Nano, 2018, 12(2): 1868-1877.
- [73] FAN H, HE J, YANG R. Synthesis, characterization, and thermal curing of a novel polyhedral oligomeric octa(propargyl-aminophenyl) silsesquioxane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 127(1): 463-470.
- [74] 张文红. 功能化 POSS 单体合成及表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- ZHANG W H. Synthesis and characterization of functional POSS monomers[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [75] 肖俊平, 王欣. 单官能化倍半硅氧烷的合成与表征[J]. 有机硅材料, 2011, 25(5): 300-305.
- XIAO J P, WANG X. Synthesis & characterization of mono-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. Silicone Material, 2011, 25(5): 300-305.
- [76] HU J K, YU X F, LU A D, et al. Recent development in the synthesis of polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Polymer Bulletin, 2014(10): 52-61.

基金项目: 西北工业大学硕士研究生创新创意种子基金项目 (ZZ2019229)

收稿日期: 2018-11-04; 修订日期: 2019-07-22

通讯作者: 朱光明(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为形状记忆高分子及复合材料的制备与应用, 联系地址: 西安市长安区西北工业大学长安校区 896 信箱(710129), E-mail: gmzhu@nwpu.edu.cn

(本文责编: 解 宏)