

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.031

多面体低聚倍半硅氧烷合成及其改性聚合物研究进展

赵翔,李大勇,刘俊岭,于广,齐风杰,任鑫,邵蒙,冯建顺

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:介绍了多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)的分子结构及主要合成方法,包括水解缩合法、官能团转化法、顶点盖帽法和碱性开笼法等。简述了 POSS 在聚合物改性中的研究进展,重点分析了其对聚合物力学性能、热稳定性、阻燃性及介电性能的影响,并归纳了物理改性和化学改性两种主要改性策略。回顾了 POSS 在酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺、聚氨酯和聚苯并恶嗪等典型聚合物体系中的应用,探讨了 POSS 在不同体系中的作用机制。分析表明,POSS 的结构调控与界面作用是影响其改性效果的关键因素,开发高分散性、高反应活性的 POSS 衍生物将成为重要研究方向。此外,POSS 的多功能化设计可拓展其在光电、气体阻隔和生物医用等领域的应用。提出未来研究应关注 POSS 的分子结构精准调控、界面相互作用优化及其在复合材料中的协同效应,以进一步提升聚合物材料的多功能性。

关键词:多面体低聚倍半硅氧烷;合成方法;聚合物改性;酚醛树脂;环氧树脂;聚酰亚胺;聚氨酯;聚苯并恶嗪

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0229-08

Research progress on synthesis of polyhedral oligomeric silsesquioxanes and their modified polymers

ZHAO Xiang, LI Dayong, LIU Junling, YU Guang, QI Fengjie, REN Xin, SHAO Meng, FENG Jianshun

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract : The molecular structure and main synthesis methods of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) are introduced, including hydrolysis-condensation, functional group transformation, vertex capping, and alkaline cage opening. The research progress of POSS in polymer modification is reviewed, focusing on its effects on the mechanical properties, thermal stability, flame retardancy, and dielectric properties of polymers. Two main modification strategies, physical and chemical, are summarized. The application of POSS in typical polymer systems, such as phenolic resins, epoxy resins, polyimides, polyurethanes, and polybenzoxazines, is reviewed, and the mechanism of action of POSS in these systems is explored. Analysis indicates that structural control and interfacial interactions of POSS are key factors influencing its modification efficacy. The development of highly dispersible and reactive POSS derivatives will be an important research direction. Furthermore, the multifunctional design of POSS can expand its applications in optoelectronics, gas barrier, and biomedicine. Future research should focus on the precise control of POSS molecular structure, the optimization of interfacial interactions, and the synergistic effects of POSS in composite materials to further enhance the multifunctionality of polymer materials.

Keywords : polyhedral oligomeric silsesquioxane ; synthesis method ; polymer modification ; phenolic resin ; epoxy resin ; polyimide ; polyurethane ; polybenzoxazine

与金属和陶瓷相比,聚合物材料强度和模量较低且具有可燃性,因此常通过引入无机填料以提升力学性能、耐热性及功能性^[1]。传统大颗粒填料价格低廉、硬度和刚性高,可增强聚合物材料的强度、刚度及耐磨性,但界面结合力有限,比表面积小,易导致应力集中、颗粒团聚和界面分层,从而削弱韧性及加工性能^[2-5]。

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)作为一类具有明确三维笼状结构的有机-无机杂化材料,结构如图 1 所示,分子通式为 $(RSiO_{1.5})_n$ (n 通常为 8, 10 或 12),在纳米尺度上实现了无机硅氧骨架的刚性、热稳定性与有机取代基的可设计性、可反应性的有效结合^[6]。近年来,POSS 纳米颗粒因其独特的结构和性能,在聚合物改性、功能材料构建及高性能复合材料

通信作者:李大勇,硕士,研究员,博士生导师,研究方向为树脂基复合材料

收稿日期:2025-08-03

引用格式:赵翔,李大勇,刘俊岭,等.多面体低聚倍半硅氧烷合成及其改性聚合物研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(11):229-236.

ZHAO Xiang, LI Dayong, LIU Junling, et al. Research progress on synthesis of polyhedral oligomeric silsesquioxanes and their modified polymers[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11):229-236.

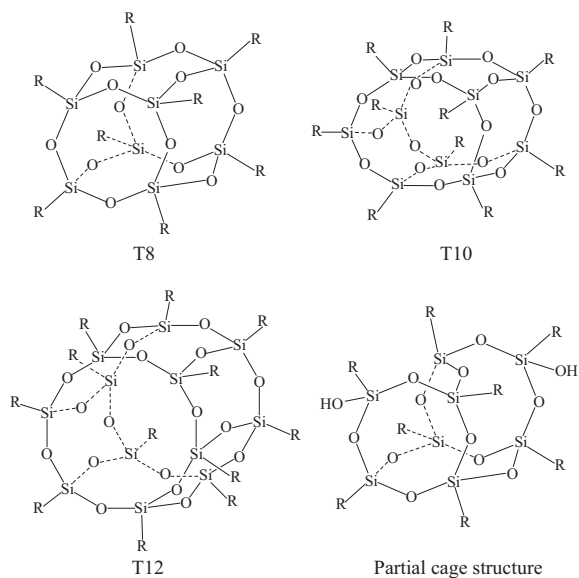


图1 不同种类POSS结构图

Fig. 1 Structure diagram of different types of POSS

等领域逐渐代替大颗粒填料,展现出广阔的应用前景^[7-9]。

笔者系统梳理了POSS的合成策略、改性方法及其在典型聚合物体系中的应用研究进展。概述了包括水解缩合、官能团转化、顶点盖帽以及碱性开笼法等合成途径;探讨了POSS通过物理共混与化学键合两种方式对聚合物进行改性的机制与效果差异;以酚醛树脂(PR)、环氧树脂(EP)、聚酰亚胺(PI)、聚氨酯(PU)和聚苯并恶嗪(PBZ)等体系为例,详细评述了POSS在提升材料热稳定性、力学性能、介电特性及功能化方面的作用机理与应用成效。为POSS在高性能聚合物材料领域的设计与应用提供参考。

1 POSS合成方法

1.1 水解缩合法

水解缩合法是POSS合成的经典方法,如图2所示,主要利用有机硅烷前驱体在酸性或碱性条件下进行水解和缩合反应,形成Si—O—Si键连接的笼状倍半硅氧烷结构。

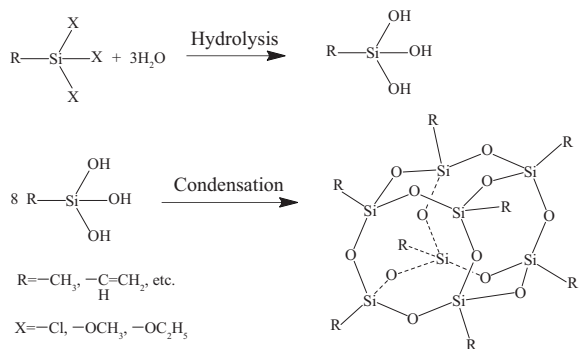


图2 水解缩合法制备POSS

Fig. 2 Preparation of POSS by hydrolysis-condensation method

该方法的关键在于前驱体的选择、反应条件的控制以及催化剂的使用。如以三甲氧基硅烷为前驱体,在酸催化(如盐酸)或碱催化(如氨水)条件下进行部分水解,随后在适当的

溶剂体系中进行缩合,逐步形成规则的POSS骨架。Zhang等^[10]报道了通过甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷的水解缩合合成了丙烯氧基功能化POSS (AC-POSS);Yang等^[11]采用水解缩合法以四乙氧基硅烷为原料合成了八(二甲基氢硅烷氧基)POSS;Peng等^[12]以四甲基氢氧化铵催化(3-氨丙基)三乙氧基硅烷合成了NH₂-POSS。

该方法的优势在于合成条件相对简单,适用于大规模生产,但可能存在产物分布较宽、结构不均一等问题。

1.2 官能团转化法

官能团转化法是一种基于POSS预合成体进一步功能化修饰的方法。该方法首先通过水解缩合得到母体POSS结构,随后通过化学反应对POSS外围的官能团进行转化(图3)。例如,若初步合成得到的是含有氯基(-Cl)的POSS,则可进一步通过亲核取代反应将其转化为氨基(-NH₂)、羟基(-OH)或其他官能团^[13-15]。

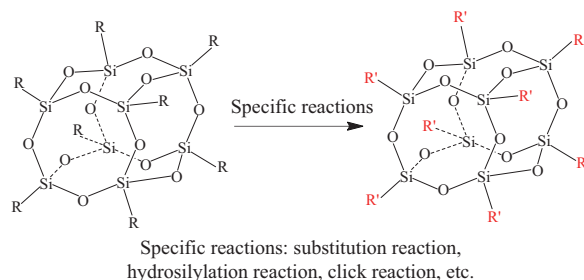


图3 官能团转化法制备POSS

Fig. 3 Preparation of POSS by functional group transformation

Chaudhuri等^[16]利用硫烯点击反应,使用AIBN催化八乙炔基-POSS和3-巯基丙酸反应合成了功能化POSS-S-COOH;Muhammad等^[17]使用硝酸银还原OA-POSS制得功能性银纳米颗粒(Ag-POSS);Li等^[18]在AIBN作为引发剂的存在下,通过辛烷基POSS(OVPOSS)与1-硫代甘油之间的硫烯点击反应成功合成了多羟基POSS(OH-POSS),并进一步金属化表面改性得到了可回收催化剂PTA-Ir@POSS。程慧慧等^[19]通过氯硅烷与中间体多面体笼型聚倍半硅氧烷(POSS)铵盐发生取代反应或含氢POSS的硅氢加成反应制备了多种功能化POSS(环氧基POSS,甲基丙烯酰氧丙基POSS,甲基丙烯酸POSS,甲基丙烯酸十二氟庚酯基POSS),并对其结构进行了表征。

官能团转化法的主要优点在于其能够精确调控POSS的表面化学性质,使其适用于不同的聚合物基体改性。然而,该方法通常需要额外的化学处理步骤,并可能涉及较为复杂的纯化过程。

1.3 顶点盖帽法

顶点盖帽法是通过选择性封端部分水解缩合的倍半硅氧烷结构,以精确控制POSS的最终结构和官能团分布。如图4所示,此方法的核心是利用特定的有机或无机试剂对POSS分子特定位置进行封端,从而获得目标功能化POSS。例如,在合成不对称POSS或特定官能团分布的POSS时,可

以通过精确控制某些顶点上的活性基团,使其与特定的盖帽试剂反应,最终得到具有单一功能化位点或特定取代模式的POSS^[20-22]。

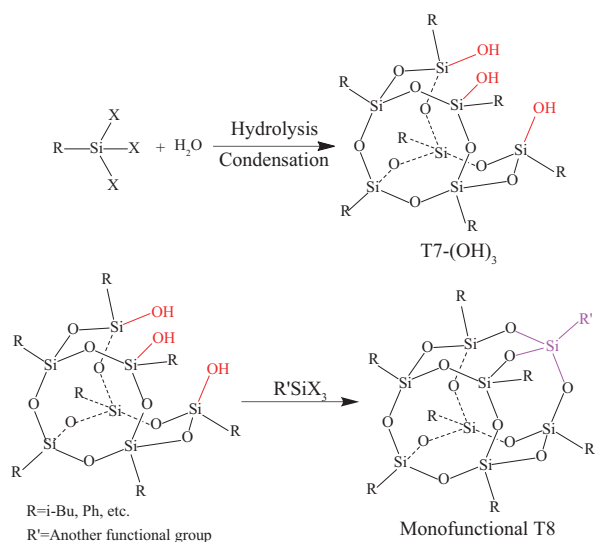


图4 顶点盖帽法制备POSS

Fig. 4 Preparation of POSS by vertex capping method

高晓也等^[23]通过“顶角-盖帽”反应对不同末端基(异丁基、环己基、苯基)三硅醇POSS进行封端,合成了3种不同末端基的单乙烯基POSS,研究了末端基对单乙烯基POSS热降解行为的影响;Totmaj等^[24]使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷在三硅醇异丁基-POSS上进行盖帽反应获得了单氨基异丁基POSS;Tanaka等^[25]以异丁基取代的CO-POSS为原料合成了三足聚合物PMMA并通过阴离子聚合制备了烯丙基封端的PMMA。

这种方法的优势在于可以精确调控POSS的结构和化学特性,使其在生物材料、光电材料及高性能聚合物改性等领域具有广泛应用。然而,由于该方法涉及多步合成,并需要精确控制反应条件,因此通常适用于高附加值或特定用途的POSS衍生物合成。

1.4 碱性开笼法

双层倍半硅氧烷(DDSQ)是一类特殊的笼状有机-无机杂化结构单元,其基本骨架由两个T4笼体通过共享Si—O—Si桥键连接而成,因而兼具刚性、规则性和多功能化的潜力。与常规单层POSS相比,DDSQ在空间结构上表现出更高的稳定性和可设计性,且由于具有两个面向外部的有机取代基平台,能够在分子层面上实现更加多样化的官能化修饰,从而在聚合物改性、催化、光电材料及生物医用材料等领域展现出独特优势。

如图5所示,在碱性条件下(以NaOH、四甲基氢氧化铵为催化剂)对苯基三甲氧基硅烷进行精细调控反应以使其保持特定开笼状态是合成DDSQ的主要手段。Zhang等^[26]以NaOH为催化剂苯基三甲氧基硅烷为原料依次合成了四钠DDSQ、四氢DDSQ和四缩水甘油DDSQ;Zhao等^[27]合成了

3,13-二苯胺基DDSQ并与二胺、二氧化碳缩聚合成了主链中具有DDSQ的线性有机-无机聚脲,通过多氢键的动态交换表现出自愈特性;Zhao等^[28]在NaOH催化下以苯基三甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷和烯丙基溴化镁为原料合成了3,13-二烯丙基DDSQ。

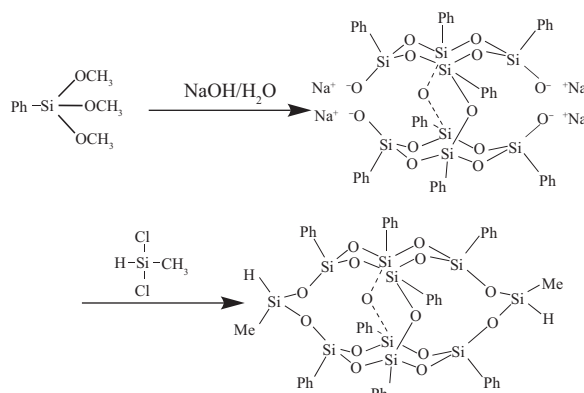


图5 碱性开笼法制备DDSQ

Fig. 5 Preparation of DDSQ by alkaline open cage method

此类合成路线通常存在一定局限性,如对反应条件敏感、产物分布复杂以及分离纯化难度较大。此外,开笼过程和双层结构的形成常依赖精确的反应动力学控制,导致合成规模化 and 可重复性受到限制^[29]。因此,尽管碱性开笼法为DDSQ的分子设计提供了有效途径,但在提高产率、结构均一性和可扩展性方面仍需进一步优化与突破。

2 POSS改性方法研究进展

如图6所示,POSS对聚合物的改性方法,依据作用机理的差异,主要可划分为物理改性与化学改性两大类。

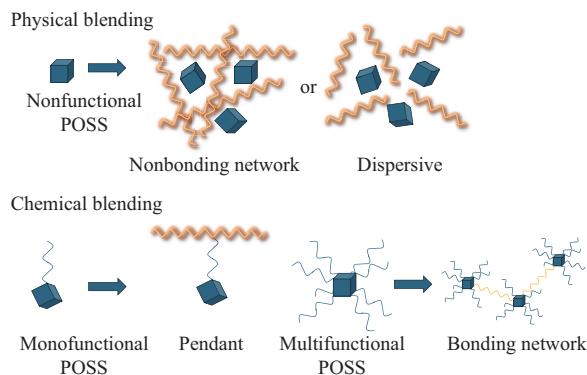


图6 POSS对聚合物的改性方法

Fig. 6 Modification methods of polymers by POSS

2.1 物理改性

物理改性主要通过将POSS(如八苯基POSS、八甲基POSS等)直接添加或共混至聚合物基体中,依靠POSS的纳米级尺寸及笼状结构在基体中形成物理增强相或阻隔相,从而提升材料的阻燃性、气体阻隔性及耐磨性。例如,通过在PI等高分子材料中添加非反应型POSS,可有效降低材料的氧气渗透率,提高耐高温性能及阻燃性能。

Noh等^[30]通过简单的共混方法将八苯基POSS掺入PI基

体中,获得了具有较低介电常数和热膨胀系数的OPS-PI杂化复合材料;Gao等^[31]创造性地构建了POSS连接3D共价有机框架(COFs)的拓扑结构模型并揭示了对吡啶构建单元中心离子的依赖性;Chen等^[32]将FPOSS掺入PI基体中,通过物理共混法构建FPOSS/PI复合薄膜,利用氟化POSS与PI前驱体之间的氢键相互作用,有效延缓了PI基体中POSS的相分离和聚集。刘文博等^[33]以邻苯二甲腈树脂(PN)为基体,分别添加了三硅烷醇苯基POSS等5种POSS,利用溶液共混法制备了改性PN浇铸体试样和PN/石英布复合材料。结果表明,POSS的引入使PN树脂的玻璃化转变温度提升了13.5%,PN复合材料在12~18 GHz及26.5~40 GHz两个波段下的透波性能分别提高到74.21%和76.55%。

物理共混具有操作简便、条件温和、工艺灵活及不改变聚合物主体化学结构的优势,因而在聚烯烃、EP、PU、PR等多类聚合物体系中均得到了广泛应用。通过物理共混,POSS能够有效改善材料的热稳定性、力学性能、阻燃性以及耐磨性,同时由于其低表面能和规整笼状结构,还能够赋予材料一定的疏水性和尺寸稳定性。然而,该方法也存在一定局限性。一方面,POSS在聚合物中的分散状态对改性效果起决定作用,若相容性不足,易导致团聚,进而影响性能的提升甚至造成材料脆化;另一方面,物理共混中POSS与聚合物之间主要依赖于范德华力或氢键等弱相互作用,界面结合较弱,难以在高负载量下保持稳定分散。

2.2 化学改性

化学改性是通过POSS分子表面的反应性基团(如 NH_2 、 -SH 、 -COOH 、不饱和键等)与聚合物基体发生共聚、接枝或交联反应,使POSS与基体形成共价键合结构,从而赋予材料更高的力学强度、热稳定性、耐溶剂性及阻燃性能。例如,将含有环氧基或乙烯基的POSS引入EP或不饱和聚酯中,可显著提高材料的玻璃化转变温度、力学强度及热降解温度^[34-36]。

孔国强等^[37]对比了物理共混和化学反应方式对三硅醇苯基POSS(P-POSS)改性有机硅树脂的区别,相比于通过物理搅拌将P-POSS加入到有机硅树脂中化学改性的热性能更为优异,热分解温度提高了48.9℃,900℃热失重率降低了6.37%。Zhang等^[38]合成了一种新型丁香酚官能化POSS(EG-POSS),然后与BD型双马来酰亚胺树脂共聚,具有低介电常数、优异力学性能和突出的热稳定性(介电常数3.33降低到2.88;冲击强度和抗弯强度分别提高了63.63%和27.29%);Doganci等^[39]采用开环聚合和点击化学技术,成功合成了具有POSS核心的AB型异臂星形聚(ϵ -己内酯)-聚乳酸聚合物(SPLA),证明1,4-苯二异氰酸酯(PDI)在以90/10的质量比与SPLA聚合物共混时具有最好的相容效果,形貌分析表明,无明显的相分离;李守佳等^[40]采用接枝反应将POSS-g-PCL与左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA)以不同比例进行共混制备三元共混物,共混物加入POSS-g-PCL后,POSS-g-PCL/PLLA/PDLA复合材料的成核增多,当

POSS-g-PCL质量分数为20%时,促进共混物的球晶生长效果最好。由此说明POSS-g-PCL的加入提高了PLLA/PDLA共混物的结晶能力,有助于立构复合晶体(SC)的形成。

综上所述,POSS的化学改性通过官能团反应实现了与聚合物基体的共价键结合,能够在分子尺度上优化界面结构,从而显著提升材料的力学、热学及介电性能,并赋予其阻燃、耐溶剂等多功能特性。已有研究成果表明,化学改性方式可根据不同聚合物体系和性能需求进行结构设计与调控,显示出广阔的应用前景。然而,其合成与官能化过程相对复杂,成本较高,且不同反应体系中相容性与性能提升效果存在差异,这在一定程度上限制了其规模化推广。因此,未来的研究应在降低合成成本、优化官能团结构以及提升加工工艺适配性等方面进一步探索,以推动POSS化学改性聚合物的实用化发展。

3 POSS改性聚合物应用

同其他常规填料相比,POSS改性的主要优势在于其能够提升材料的相容性、热稳定性和机械性能,同时改善耐腐蚀性和抗氧化性。通过改性,POSS可以实现功能化设计,从而定制其在特定环境中的表现。近年来,POSS相关聚合物和共聚物的研究加速发展,获得了各种POSS/聚合物纳米复合材料的结构,以下概述一些典型体系。

3.1 POSS改性PR

PR凭借优异的耐热性和烧蚀性能广泛应用于航空航天、汽车、电子、建筑、家电等多个工业领域^[41]。然而,传统PR存在脆性大、韧性差、抗氧化性不足等缺点,限制了其应用范围^[42]。

近年来,随着纳米技术的迅速发展,POSS作为一种具有笼状有机-无机杂化结构的新型纳米材料,为PR的性能优化提供了新的途径。研究表明^[43],POSS的引入能够显著改变PR的烧蚀与氧化机理。当温度超过1 000℃时,POSS中的Si元素可在原位陶瓷化过程中生成致密的 SiO_2 保护层,有效阻隔高温热流对内部基体的进一步氧化侵蚀,从而提高材料的热稳定性和高温抗氧化性能。Wang等^[44]合成了八酚基POSS并制备POSS改性PR(POSS-PR),在 N_2 气氛1 000℃下,残炭率由58.6%提升至65.2%,最高热解温度由543℃升至680℃;XRD分析证实其在空气中可生成结晶态 SiO_2 ,从而解释了抗氧化性能的改善机理。Zhang等^[45]采用 NaOH / TPOSS 的引入促进了p-p'亚甲基的形成,使其初始分解温度达到450℃,在氮气下800℃残炭率高达75.8%。姚亚琳等^[46]以八苯基笼型倍半硅氧烷(OPS)、梯形聚苯基倍半硅氧烷(PPSQ)及八苯胺基倍半硅氧烷(OAPS)为改性剂,研究了POSS种类和加入量对PR残炭率的影响,结果表明OAPS可提高PR复合材料烧蚀性,质量烧蚀率达到0.030 3 g/s,相比PR/碳纤维复合材料降低34%。进一步地,Niu等^[47]合成了耐高温反应性三硅烷基七苯基POSS(3OH-POSS)对BPR进行改性,使其初始分解温度由226.0℃显著提升至

390.2 °C,在 800 °C和 1 000 °C下的残炭率分别提高至 75.1%和 73.7%,XRD 结果显示,3OH-POSS 的引入促进了 BPR 的有序石墨化,并在烧蚀表面生成高温相物质,从而显著增强了烧蚀抗性。

以上研究说明 POSS 及其衍生物在 PR 及其改性体系中的应用可通过原位陶瓷化生成 SiO₂保护层以及促进基体有序石墨化结构的形成显著提升材料的热稳定性和残炭率,有效改善高温抗氧化性与烧蚀性能。不同类型的 POSS 结构与功能基团在热解、氧化及烧蚀过程中可发挥多样化作用,为高性能耐高温树脂及复合材料的设计提供了重要的材料基础与机理支持。

Dong 等^[48]将三硅烷醇苯基 POSS (T-POSS)掺入 PR (PR)中,成功制备了 T-POSS/PR 复合材料。研究结果表明,随着 T-POSS 含量的增加,复合材料的弯曲强度显著提升,其中 T-POSS 质量分数 4%的 PR/T-POSS 复合材料弯曲强度达 88.96 MPa,相较于纯 PR 的 47.74 MPa 提高了 86.34%。Lei 等^[49]引入以纳米二氧化硅为核、环氧化 POSS 为壳的反应性核壳结构 POSS (ES),制备了兼具高机械韧性与强度的酚醛纳米复合材料(ESNH)。通过调控自聚 ES 相域的数量与尺寸,实现了对 ESNH 交联不均匀性和交联密度的精确调节。Pittman 等^[50]系统研究了 PR 与 POSS 之间的化学键合作用,分别将反应性 POSS 与非反应性 POSS 引入酚醛体系。结果发现,反应性 POSS 在改善 PR 的黏弹性与热稳定性方面效果更为显著。

综合来看,与常规物理共混改性不同,通过化学键合作用将 POSS 引入 PR 网络,不仅可改变固化机理、提高交联程度与机械性能,还可利用 POSS 刚性笼状结构在外力作用下发生可逆变形与取向排列,通过分子链滑移及骨架扭曲有效吸收能量。同时,多个 POSS 单元间的协同作用能够诱发剪切带分化,使应力场在三维空间中重新分布,从而显著提升复合材料的整体力学性能。

3.2 POSS 改性 EP

使用 POSS 改性 EP,能够显著提升树脂的韧性与热稳定性。POSS 作为一种纳米级有机-无机杂化材料,其独特的笼状结构可在 EP 基体中均匀分散,并通过化学键或物理作用与树脂形成强界面结合。Han 等^[51]使用反应性八环氧封端 POSS (OG-POSS)作为改性混合 EP (OPEP)的增韧剂,结果表明,OPEP 体系具有优异的加工性能、低黏度和较长的加工窗口期,可以满足低温固化的需求。Yang 等^[52]构建了改性八乙烯基 POSS (EPOSS)作为增韧核心的 EP 原位互穿网络(IPN)结构,EPOSS 可以通过化学反应在树脂基体中实现纳米级分散,POSS 的侧链物理缠结在保持韧性和机械强度之间的平衡方面发挥了关键作用,EPOSS 的质量分数仅为 2%时,拉伸强度提高了 17.9%、杨氏模量提高了 9.0%、冲击韧性的最大提升幅度达到 139.6%。Mishra 等^[53]通过直接混合,将具有不同有机取代基(甲基丙烯酸、缩水甘油和三硅烷醇苯基)的 POSS 以质量分数 0.5%~8%的负载量添加到 EP 中,使 EP

的断裂韧性和断裂功分别提高了 130%和 400%。金晶等^[54]采用共混法在 EP 中引入环氧基低聚倍半硅氧烷(EP-POSS),结果表明,引入 EP-POSS 能在一定程度上增大涂膜的水接触角,增强涂膜的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和耐冲击性。加入质量分数 3%的 EP-POSS,在 100~120 °C 固化 30 min,所得涂膜的力学性能最好。

相关工作表明,POSS 的笼状结构与有机侧链可实现纳米级分散并形成稳定界面,兼顾力学性能、加工性与结构稳定性,为 EP 功能化改性提供了有效途径。

目前,电力设备和电子器件正朝着高电场和高功率密度的方向发展。EP 绝缘材料的介电性能和热性能需要进一步提高。有机硅具有低极性和优异的电绝缘性能,介电常数为 3,介电损耗角的切值约为 0.001^[55]。特别是 POSS 具有硅、氧原子形成的空心笼状刚性骨架,介电常数较低(2.1~2.8)^[56-57]。通过 POSS 改性 EP 降低其介电损耗引起了学者们的广泛关注。Shen 等^[58]将两种 POSS (Ao-POSS、Ge-POSS)掺入 EP 中,比较了它们对复合材料介电性能的影响。结果表明,EP/Ge-POSS 复合材料表现出更优异的介电性能,介电常数显著降低至 2.8,与纯 EP 相比降低了 19%。张宇等^[59]采用不同质量分数的 POSS 掺杂改性 EP,在累积原子氧(AO)通量为 3.39×10^{20} atoms/cm² 条件下,对 EP,1% POSS/EP 和 5% POSS/EP 试样进行 AO 辐照,试样的质量损失和剥蚀率随 POSS 含量的增加而降低,5% POSS/EP 的质量损失最低为 6.55×10^{-3} g/cm³。Zhou 等^[60]通过克级常规闪蒸柱色谱法从商业乙烯基 POSS 中分离出 T8, T10, T12 三种不同骨架大小的 POSS 并研究了 POSS 骨架尺寸对介电常数影响。结果证明骨架尺寸会强烈影响介电常数,在增加骨架体积的同时显示出线性减小(T8, T10 和 T12 的介电常数分别为 2.24, 2.02 和 1.83)。

上述研究表明,无机-有机杂化化学成分中独特的反应性有机基团和 POSS 纳米颗粒具有自由体积大、孔隙率高、分子极化率低、内部无机笼状结构、刚性和热稳定性高等特点,因此含有 POSS 的聚合物基复合材料通常具有稳定的力学性能、优异的热稳定性、和低介电常数。这意味着 POSS 的低介电特性可以在高温高压条件下持续存在,这为现代集成电路尤其是航空航天等严峻条件下的发展提供了有前途的(超)低介电介质基础。

3.3 POSS 改性 PI

随着超大规模集成电路的快速发展,需要具有优异机械、热性能的低应力、低热膨胀、低介电常数和固化温度低于 250 °C 的 PI。然而,目前 PI 固化温度普遍高于 300 °C,且介电性能有待进一步提升。Huang^[61]等通过原位聚合引入了具有单点活性的氨丙基七异丁基低聚倍半硅氧烷,从而得到具有低介电常数($\epsilon \leq 2.6$)的 PI-POSS 纳米复合材料。同时在喹啉的催化下,实现了 200 °C 的低温固化(99.4% 亚胺化)。Liu^[62]等以氨丙基异丁基 POSS 为反应填料成功制备了一系列 PI-POSS 杂化物,通过 POSS 交联网络抑制了热膨胀,改善了复合材料的介电性能(介电常数和损耗分别降低了 27%和

72%)。

综上所述,POSS通过化学接枝引入PI体系,可有效降低介电常数与介电损耗,并显著抑制热膨胀。同时,得益于其反应活性与结构特性,POSS的引入可实现低温固化,为高性能低介电PI材料的制备提供了可行途径。

标准PI薄膜的AO电阻相对较差,这极大地限制了其在近地轨道(LEO)环境中的广泛应用。将POSS单元引入PI膜的分子结构已被证明是增强PI膜抗AO性的有效程序^[63]。Lei^[64]等成功合成了POSS-二胺,并与酰亚胺单体共聚制备出POSS-PI杂化膜,表现出显著提高的空间生存能力(质量分数29.7% POSS负载的杂化膜显示出最佳的AO抵抗力,氧侵蚀率为 $0.9 \times 10^{-25} \text{ cm}^3/\text{atom}$)。张燕等^[65]通过静电纺丝以及热亚胺化的手段分别制备了均苯四甲酸二酐/2,5-双[(4-氨基苯氧基)苯基二苯基氧磷/二氨基苯甲酰胺异丁基POSS体系的PI超细纤维膜,AO侵蚀速率仅为Kapton[®]薄膜的6.9%。为了解决SiO₂涂层开裂和剥落等问题,有研究者^[66-67]通过在PI表面原位生成POSS作为过渡层,形成SiO₂-POSS-PI三层结构,在最大限度保持聚合物原始特性的前提下改善了涂层与树脂之间的相容性,增强了抗AO性能。

综上所述,将POSS单元引入PI分子结构或在其表面构建POSS过渡层,能够显著提升材料在近地轨道环境下的抗原子氧性能,同时改善无机涂层与聚合物基体的界面结合,为高耐AOPI材料的设计提供了有效策略。

3.4 POSS改性PU

使用水作为分散介质的水性PU(APU)因其环保价廉、安全性高而受到越来越多的关注。然而,APU较差的疏水性和有限的机械性能,限制了其进一步的应用^[68]。研究者致力于通过引入各种成分来获得有机-无机杂化材料,以提高PU的机械强度和疏水性。研究发现,PU/POSS纳米复合材料可以显著降低杂化物的表面自由能并提高其表面疏水性。Behera等^[69]制备了马来酰亚胺官能化POSS(POSS-M)并与用咪唑基团功能化的PU通过Diels-Alder“点击”反应接枝得到杂化材料FPU-POSS-M,杂化物的水接触角从84°显著增加到141.3°且拉伸强度和拉伸模量远高于原始FPU。赵辉等^[70]采用自制双羟基结构POSS嵌段改性水性PU(WPU),随着POSS单元含量的增加,杂化材料的结晶性能降低,膜表面能降低,明显改善材料的疏水性和力学性能;Song等^[71]以双官能团低聚倍半硅氧烷(B-POSS)和聚己内酯为原料,合成了一系列杂化热塑性PU。静态接触角结果显示,相应的表面疏水性和亲脂性分别增加了49.8°和53.4°,并且储能模量和损耗模量都得到了明显改善。这些工作表明通过引入不同官能化POSS构建水性PU有机-无机杂化体系,可显著提高材料的表面疏水性与亲脂性,同时增强其机械强度与储能性能。这一策略为克服APU疏水性不足和力学性能有限的瓶颈提供了思路。

POSS既可以对硬质PU改性以增强其力学性能和阻燃性能,又可以对软质PU改性以提升其疏水性、耐化学性和生

物活性。Hebda等^[72]制备出功能化POSS化学改性的新型软质PU泡沫混合物(PUFs)并评估了POSS颗粒对PUF细胞毒性的影响,结果证实了POSS对所得泡沫复合材料的生物活性具有积极影响。Strąkowska等^[73]用三种具有不同活性基团的POSS(AP-POSS、TS-POSS和OH-POSS)对硬质PU泡沫进行改性,发现POSS会显著影响PU泡沫的形态,其中AP-POSS和PU之间的相容性更好,对复合材料的机械性能和热稳定性改善最大。

综上所述,POSS可根据PU类型和目标性能需求实现差异化改性:在软质PU中可提升疏水性、耐化学性及生物活性,在硬质PU中则能显著增强机械性能与热稳定性。

3.5 POSS改性PBZ

苯并恶嗪(BZ)是一类连接到苯环的氮氧六元杂环化合物,在加热的作用下,BZ发生开环聚合,形成含有大量氢键的网络结构,保证了PBZ材料具有优异的耐化学性、高机械强度和低介电性能。然而,交联密度低、固化温度高、脆性高等缺点限制了其应用。Wang等^[74]分别使用八苯基POSS、疏丙基-七异丁基POSS、氨丙基-七异丁基POSS和八氨基苯基POSS对PBZ进行交联固化,结果表明八氨基苯基POSS在分子尺度上均匀分布和分散在PBZ中,提高了PBZ的热稳定性,起始温度升高了26℃。Sun等^[75]通过顶点盖帽法合成了含钛三硅烷基苯基POSS(Ti-Ph-POSS),将Ti-Ph-POSS分散在BZ中,制备了Ti-Ph-POSS/PBZ复合材料。结果表明Ti-Ph-POSS可以催化BZ的开环聚合,降低苯并恶嗪的固化温度。此外,固定在Ti-Ph-POSS笼上的Ti可以与PBZ上的N或O原子形成共价键,提高了PBZ的热稳定性。Ejaz等^[76]通过具有二缩醛结构的烯丙基官能化苯并恶嗪(ACE-BZ)与DDSQ和八(二甲基硅烷氧基)八硅倍半硅氧烷(ODMS-POSS)的氢化硅烷化反应,制备了热稳定性高的POSS/PBZ,热分解过程中,质量损失达到10%时所对应的温度544℃,炭收率为75%。

综上,POSS的引入可通过分子尺度均匀分散、催化固化反应及形成稳定的共价键网络,有效改善PBZ的热稳定性、降低固化温度,并在保持高炭收率的同时赋予材料更优异的综合性能。

4 总结与展望

本文综述了POSS的分子结构、分类及特点,讨论了POSS的主要合成途径与优缺点,总结了主要的POSS改性聚合物体系及POSS对相应体系性能影响。总体而言,POSS改性聚合物因其独特的分子结构,在提升聚合物的热稳定性、力学性能、介电性能和阻燃性能等方面展现出显著优势。通过物理共混或化学接枝等手段,POSS可与PR、EP、PI、PU等多种聚合物基体结合,实现纳米尺度的多功能优化。

在POSS改性聚合物的研究与应用过程中,仍面临若干关键挑战:其一,POSS在聚合物基体中的分散性有限,易因界面相容性不足而发生团聚,影响纳米增强效果;其二,POSS官能化反应路径复杂,结构可控性差,限制了其在高精

度杂化材料中的适用性;其三,当前研究多集中于提升力学、热学等传统性能,对多功能集成化需求的响应仍显不足。在此基础上,未来研究可从以下方向寻求突破:

(1)深化POSS-基体界面相互作用机制研究,通过分子设计优化其有机外壳结构与反应活性,实现POSS在聚合物中的稳定分散与强界面结合,从而提升材料综合性能。

(2)发展结构明确的双功能POSS大分子单体,推动其作为关键构筑单元进入聚合物主链,拓展主链型有机-无机杂化材料的可控制备路径,增强材料的结构规整性与性能可调性。

(3)拓展POSS在多功能复合材料中的应用维度,突破传统性能增强的范畴,探索其在介电、阻隔、生物医学、环境响应等新兴领域的潜力,通过功能化分子设计实现材料性能的跨域融合。

通过上述方向的系统推进,有望在保持POSS传统改性优势的基础上,实现其在高端聚合物复合材料中的更高效、多功能化应用。

参考文献

- [1] KUO S W, et al. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12):1 649–1 696.
- [2] GUCHAIT A, et al. *ACS Omega*, 2022, 7(5):3 844–3 859.
- [3] NAYAK S K, et al. *Polymer Composites*, 2020, 41(6):2 263–2 273.
- [4] ZHANG W C, et al. *Progress in Polymer Science*, 2017, 67:77–125.
- [5] PHILLIPS S H, et al. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, 8(1):21–29.
- [6] LICHTENHAN J D, et al. *Polymers*, 2019, 11(10). DOI: 10.3390/polym11101727.
- [7] MIAO L, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2024, 45(5). DOI:10.1002/marc.202300601.
- [8] LI L, et al. *Journal of Polymer Science*, 2024, 62(3):583–613.
- [9] KAUSAR A, et al. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(13):1 401–1 420.
- [10] ZHANG W W, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2025. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2025.111421.
- [11] YANG S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(42). DOI:10.1002/app.56104.
- [12] PENG J J, et al. *Composites Science and Technology*, 2024, 257. DOI:10.1016/j.compscitech.2024.110808.
- [13] SHANKAR R, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(23). DOI:10.1002/app.50537.
- [14] HUANG J C, et al. *Polymer*, 2003, 44(16):4 491–4 499.
- [15] LAINE R M, et al. *Macromolecules*, 2011, 44(5):1 073–1 109.
- [16] CHAUDHURI H, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(43):23 463–23 478.
- [17] MUHAMMAD S, et al. *Materials Today Communications*, 2022, 31. DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.103287.
- [18] LI J H, et al. *Journal of Catalysis*, 2024, 429. DOI: 10.1016/j.jcat.2023.115205.
- [19] 程慧慧,等. *有机硅材料*, 2021, 35(6):1–7.
- [20] KANNAN R Y, et al. *Accounts of chemical research*, 2005, 38(11):879–884.
- [21] WANG C, et al. *Polymer International*, 2022, 71(4):379–392.
- [22] ŽAK P, et al. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2019, 15(1): 310–332.
- [23] 高晓也,等. *有机硅材料*, 2025, 39(1):1–7. GAO Xiaoye, et al. *Organic Silicon Materials*, 2025, 39(1):1–7.
- [24] TOTMAJ S G, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2025:1–19.
- [25] TANAKA R, et al. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(41):4 704–4 711.
- [26] ZHANG Z W, et al. *Composites Science and Technology*, 2023, 231. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109825.
- [27] ZHAO B J, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 4(1): 509–520.
- [28] ZHAO B J, et al. *Macromolecules*, 2020, 53(16):7 119–7 131.
- [29] LI L, et al. *Journal of Polymer Science*, 2024, 62(3):583–613.
- [30] NOH J Y, et al. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2022, 742(1):79–86.
- [31] GAO Y, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(26). DOI:10.1002/anie.202404156.
- [32] CHEN Z G, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(9):2 809–2 816.
- [33] 刘文博,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(6):141–145. LIU Wenbo, et al. *Engineering Plastics Applications*, 2023, 51(6): 141–145.
- [34] FLOREA N M, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 75: 226–234.
- [35] ZHANG Y, et al. *Polymer*, 2024, 300. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127013.
- [36] DIVAKARAN N, et al. *Nanomaterials*, 2020, 10(2). DOI:10.3390/nano10020260.
- [37] 孔国强,等. *工程塑料应用*, 2020, 48(2):98–101. KONG Guoqiang, et al. *Engineering Plastics Applications*, 2020, 48(2):98–101.
- [38] ZHANG Z W, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439. DOI:10.1016/j.cej.2022.135740.
- [39] DOGANCI M D, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(29). DOI:10.1002/app.50712.
- [40] 李守佳,等. *西安工业大学学报*, 2021, 41(2):190–197. LI Shoujia, et al. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2021, 41(2):190–197.
- [41] XU Y R, et al. *RSC Advances*, 2019, 9(50):28 924–28 935.
- [42] ZHOU R, et al. *Materials*, 2019, 13(1). DOI: 10.3390/ma13010158.
- [43] WANG D G, et al. *Polymers*, 2021, 13(8). DOI: 10.3390/polym13081182.
- [44] WANG B, et al. *e-Polymers*, 2021, 21(1):316–326.
- [45] ZHANG Z Z, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489. DOI:10.1016/J.CEJ.2024.151448.

- [46] 姚亚琳,等. 复合材料科学与工程,2022,(5):92-97.
YAO Yalin, et al. Composite Materials Science and Engineering, 2022, (5):92-97.
- [47] NIU Z Q, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139 (18). DOI:10.1002/app.52087.
- [48] DONG Y B, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30 (8):2 075-2 085.
- [49] LEI Z X, et al. Composites Science and Technology, 2021, 210. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108810.
- [50] PITTMAN C U, et al. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2006, 16:43-59.
- [51] HAN R Y, et al. RSC advances, 2024, 14(11):7 263-7 275.
- [52] YANG J M, et al. Polymer, 2023, 268. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125719.
- [53] MISHRA K, et al. Polymer Testing, 2017, 62:210-218.
- [54] 金晶,等. 电镀与涂饰, 2020, 39(24):1 749-1 752.
JIN Jing, et al. Electroplating and Finishing, 2020, 39(24):1 749-1 752.
- [55] ZHANG Y, et al. Polymer international, 2012, 61(2):294-300.
- [56] CHEN X Y, et al. Materials Chemistry Frontiers, 2018, 2(7): 1 397-1 402.
- [57] GRABOWSKI C A, et al. Nanocomposites, 2016, 2(3):117-124.
- [58] SHEN K D, et al. Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 2024, 35(1). DOI:10.1007/s10854-023-11758-z.
- [59] 张宇,等. 化工新型材料, 2022, 50(4):176-179.
ZHANG Yu, et al. New Chemical Materials, 2022, 50(4):176-179.
- [60] ZHOU D L, et al. Advanced Functional Materials, 2021, 31(31). DOI:10.1002/adfm.202102074.
- [61] HUANG C, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(12). DOI:10.1002/mame.201900505.
- [62] LIU X, et al. European Polymer Journal, 2022, 173. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2022.111315.
- [63] WU H, et al. Polymers, 2020, 12(12). DOI: 10.3390/polym12122865.
- [64] LEI X F, et al. Corrosion Science, 2015, 90:223-238.
- [65] 张燕,等. 航天器环境工程, 2024, 41(3):311-318.
ZHANG Yan, et al. Spacecraft Environmental Engineering, 2024, 41 (3):311-318.
- [66] XU C, et al. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 595. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.124720.
- [67] XU H Z, et al. Progress in Organic Coatings, 2023, 182. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107703.
- [68] YAO Y T, et al. Composites Part B:Engineering, 2018, 152:1-7.
- [69] BEHERA P K, et al. Macromolecules, 2018, 51(13):4 770-4 781.
- [70] 赵辉,等. 有机硅材料, 2018, 32(S1):5-9.
ZHAO Hui, et al. Organic Silicon Materials, 2018, 32(S1):5-9.
- [71] SONG X H, et al. Polymers, 2019, 11(2). DOI: 10.3390/polym11020373.
- [72] HEBDA E, et al. Materials Science and Engineering:C, 2020, 108. DOI:10.1016/j.msec.2019.110370.
- [73] STRĄKOWSKA A, et al. Polymers, 2019, 11(7). DOI: 10.3390/polym11071092.
- [74] WANG X, et al. Journal of Polymer Science, 2023, 61(15):1 634-1 650.
- [75] SUN X Y, et al. Molecules, 2023, 28(14). DOI: 10.3390/molecules28145450.
- [76] EJAZ M, et al. European Polymer Journal, 2025, 223. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113649.