

POSS 改性有机玻璃研究进展

王丹^a, 梅晶^a, 张堃^a, 袁新强^{a,b}, 刘杰^{a,b}

(陕西理工大学 a.材料科学与工程学院 b.矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室,
陕西 汉中 723000)

摘要: **目的** 多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS)/聚合物复合材料是近年来材料科学领域研究的热点。把具有特殊笼型结构的新型有机-无机纳米粒子 POSS 用于改性有机玻璃 (PMMA), 可以提高 PMMA 的热学、力学和阻燃等性能, 从而提升 PMMA 的使用效能, 拓宽其应用领域。 **方法** 通过对文献进行分析, 阐明 POSS 的合成方法、特性和应用, 并全面综述 POSS 改性 PMMA 的应用研究进展。 **结论** 分析了目前 POSS 改性 PMMA 相关研究的不足, 并提出了 POSS 改性 PMMA 拓展代替钢化玻璃应用于高层建筑和传统透明材料应用包装领域拟解决的关键问题。

关键词: 多面体低聚倍半硅氧烷; 有机玻璃; 复合材料; 杂化材料

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)17-0142-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.17.018

Research Progress of POSS Modified Polymethyl Methacrylate

WANG Dan^a, MEI Jing^a, ZHANG Kun^a, YUAN Xin-qiang^{a,b}, LIU Jie^{a,b}

(a.School of Materials Science and Engineering b.National and Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

ABSTRACT: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polymer composites have been a hot topic in the field of materials science in recent years. The new organic-inorganic nanoparticle POSS with special cage structure can be used to modify the organic glass (PMMA), which can improve the thermal, mechanical, and flame retardant properties of PMMA, so as to improve the use efficiency of PMMA and broaden its application field. The literature analysis was carried out to clarify the synthesis methods, characteristics, and applications of POSS. And the application of POSS modified PMMA was comprehensively reviewed. This paper analyzes shortcomings of the current research on POSS modified PMMA, and puts forward the key problems to be solved on how to replace tempered glass with POSS modified PMMA in the field of high-rise buildings and traditional transparent material packaging.

KEY WORDS: polyhedral oligomeric silsesquioxane; polymethyl methacrylate; composite materials; hybrid materials

有机玻璃 (PMMA) 因具有质轻、安全、易裁剪和易安装等优势, 在许多应用领域逐渐代替了普通玻

璃、钢化玻璃和传统透明包装材料。由于 PMMA 的表面硬度、耐热性、防火性、耐风压性与普通玻璃和

收稿日期: 2020-11-21

基金项目: 陕西省重大科技创新项目专项 (2017ZKC04-84); 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室开放课题 (SLGPT2019KF01-06); 科技成果转移与推广计划-百项科技成果转化行动项目 (2021CGBX-39); 陕西理工大学基金 (SLG1810)

作者简介: 王丹 (1997—), 女, 陕西理工大学硕士生, 主攻 POSS 合成及其 PMMA。

通信作者: 袁新强 (1981—), 男, 陕西理工大学副教授, 主要研究方向为高分子材料改性及应用。

钢化玻璃相比存在一定的差距,因此不能满足某些应用领域的使用效能。PMMA 在应用过程中,这种日益凸显的表面硬度低、耐热性差等问题严重限制了其应用。为此,人们针对 PMMA 进行了耐热、耐磨损、阻燃等各种改性研究^[1-7],主要的改性方法有纳米复合与纤维增强,化学共聚与交联,表面修饰与定向拉伸等。其中,以多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)为改性剂,改善 PMMA 的性能研究已成为人们关注的焦点^[7-14]。目前,只有美国、日本等少数国家或地区强制规定,中小学和幼儿园建筑必须采用有机玻璃。为了探讨 PMMA 在高层建筑中代替钢化玻璃和在包装领域代替传统透明材料的可行性,文中从 POSS 合成、特性与应用和 POSS 改性 PMMA 应用等 2 个方面,综述 POSS 改性 PMMA 的研究进展情况,提出 POSS 改性 PMMA 拓展代替钢化玻璃和传统透明材料的关键问题。

1 POSS

1.1 合成

POSS 是以廉价的硅氧烷或氯硅烷为原料,通过水解缩聚法得到混合物,经过分离提纯得到的一类纳米粒子。POSS 分子因其独特的笼型结构,密度低,具有良好的力学、热学和介电等性能。关于 POSS 合成方法的文献报道有很多,但由于 POSS 的种类繁多,还未能找到一种通用的合成方法,且 POSS 的合成条件特殊,影响合成的因素较多,包括溶剂种类与用量、反应温度、水、催化剂种类、R 基和取代基 X 的种类等都会对 POSS 合成有一定的影响^[15-16]。

LIU 等^[17]将乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)、乙酸乙酯(EA)在酸催化条件下,水解缩合得到七乙烯基单甲基丙烯酰氧基丙基 POSS 结构。这种结构的 POSS 具有较高反应活性,其合成条件简单,但合成反应时间较长,同时进一步探讨了在多孔结构凝胶聚合物电解质中的应用特性。TOMIC 等^[18]以甲基三氯

硅烷(MTCS)为原料,通过官能团衍生法制备出可交联的功能 POSS 结构,见图 1,有助于改善聚合物杂化复合材料的热稳定性。李凯^[19]采用“顶点-盖帽法”成功合成了七苯基乙烯基 POSS,然后通过巯基-烯点击化学反应制备出不同含量 POSS 的环氧固化物,提升了 POSS 改性环氧树脂纳米复合材料的力学性能。

1.2 特性与应用

POSS 是以 Si、O 交替连接形成的无机框架为内核,外围由与 Si 相连的活性或惰性基团组成的有机-无机结构,是一种分子内杂化结构的特殊材料^[20],不仅具有有机组分和无机组分各自的优异性能,还可协同产生新的性能,具有优异的纳米尺寸效应、反应活性、结构可设计性、热稳定性和溶解性能等^[21-27]。POSS 作为一种多功能的有机-无机纳米材料,广泛应用于涂料^[28-29]、多孔功能材料^[30]和发光材料^[31]等领域,文献[32]全面论述了 POSS 合成与应用情况。其中,立方体状 T₈-POSS 衍生物应用最为广泛,是聚合物基复合材料良好的增强体,刘昊东^[16]、KANEKO^[21]、LI^[22]和 RAFTOPOULOS^[23]等从各种角度论述了功能性 POSS 的研究进展情况,PIELICHOWSKI 等^[32]在《Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications》一书中也全面论述了功能化 POSS 杂化复合材料,充分说明 POSS 的结构具有可设计性,通过 POSS 顶角引入功能性官能团或具有反应性官能团,赋予 POSS 特殊功能或反应活性,提高 POSS 改性聚合物等形成复合材料的界面相容性、功能特性,突出 POSS 与基体材料协同作用,拓展基体材料更广泛的应用范围。

2 POSS 改性 PMMA 应用

POSS 是一种分子内杂化笼型结构的有机-无机纳米材料,与聚合物相结合形成复合材料或杂化材料的相关研究已成为热点^[31-33]。对于已广泛应用在航

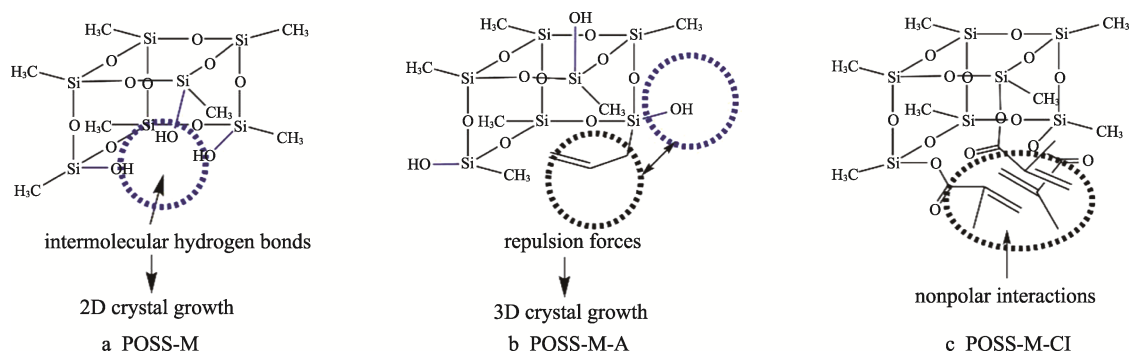


图 1 可交联的功能 POSS 结构
Fig.1 Cross-linked functional POSS structure

航空航天、交通、医疗、建筑、包装等领域的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, 俗称有机玻璃) 而言, 因存在耐磨性、耐有机溶剂性和耐热性较差, 抗冲击强度低, 吸水率高, 使用温度低, 容易燃烧等缺陷, 限制了其进一步的拓展应用, 研究学者采用 POSS 对 PMMA 进行各种改性与应用研究。如 POSS 改性 PMMA 电解质^[34-36]、POSS 改性 PMMA 薄膜或涂层^[9-10,37-39]、POSS 改性有机玻璃^[7,11-14,32,40-43]等。其中, POSS 改性有机玻璃有望拓展代替高层建筑钢化玻璃的应用。针对此应用领域, 要求 POSS 改性有机玻璃兼具透明性的同时, 还要赋予更高的耐热性、强度和阻燃性能等, 因此, 以下论述主要围绕 POSS 改善 PMMA 的热学性能、力学性能和阻燃性能展开。

2.1 改善 PMMA 热学性能

POSS 主要以纳米材料直接填充改性和功能化设计共聚改性等 2 种方式, 在 PMMA 分子链中引入 POSS, 以期在 PMMA 中发挥 POSS 高的热稳定性, 从而提升 PMMA 的热学性能^[7, 11-14,32]。文献[7]报道了以溶液共混法研制 POSS 改性二硫化钼 (MoS₂) 的 PMMA 基复合材料 (见图 2), 发现 POSS 在 MoS₂/PMMA 复合材料中可促进 MoS₂ 与 PMMA 的相互作用, 即有利于提高 MoS₂ 与 PMMA 二者的界面相容性, 使 PMMA 分子链的运动变困难, 从而提高 PMMA 的玻璃化转变温度和分解温度。WANKE 等^[12]以甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 自由本体聚合法, 将 POSS 以纳米粒子直接填充改性 PMMA 制备出

PMMA/POSS 杂化材料, 系统研究了 POSS 对杂化材料结构、热性能和力学性能的影响。研究得知, 杂化材料热学性能的提高取决于 POSS 含量和 POSS 侧链类型, 总体表现为 POSS 可以不同程度上限制 PMMA 分子链的运动, 改善 PMMA 的热学性能。薛亮忠等^[13]在合成乙烯基 POSS 及制备 POSS/PMMA 纳米复合材料的研究过程中也得出同样的结论, 带有部分烷氧基和乙烯基的 POSS (EV-POSS) 较八乙烯基笼型倍半硅氧烷 (OvPOSS) 对 PMMA 热稳定性提高的贡献大。当 POSS 含量超过一定值时, 不利于 PMMA 热学性能的提高, 见表 1。这是由于某些 POSS 的反应基团活性较小, 活性基团的链段较短, 受 POSS 笼型结构的位阻效应影响较大, 使 POSS 单体之间自聚困难, 当 POSS 的加入量较大时, POSS/PMMA 的交联程度反而更小。文献[11]中关于 POSS/PMMA 纳米复合材料黏弹性和微观结构的研究也证实了这一点。该研究表明, 过多的 POSS 对 PMMA 分子链间的缠结有负面影响, 会诱导 PMMA 分子链的解缠结, 降低 PMMA 的玻璃化转变温度。相关资料显示, POSS 与 PMMA 结合可提升 PMMA 的热学性能, 除与 POSS 含量和 POSS 侧基的类型有关以外, 其最终改善效果还要取决于 POSS 的反应活性与结晶性, 及在 PMMA 中的分散性与相容性等。

2.2 改善 PMMA 力学性能

在 PMMA 基体中引入 POSS 结构, 形成纳米杂化或复合的 PMMA, 能不同程度地改善 PMMA 的热

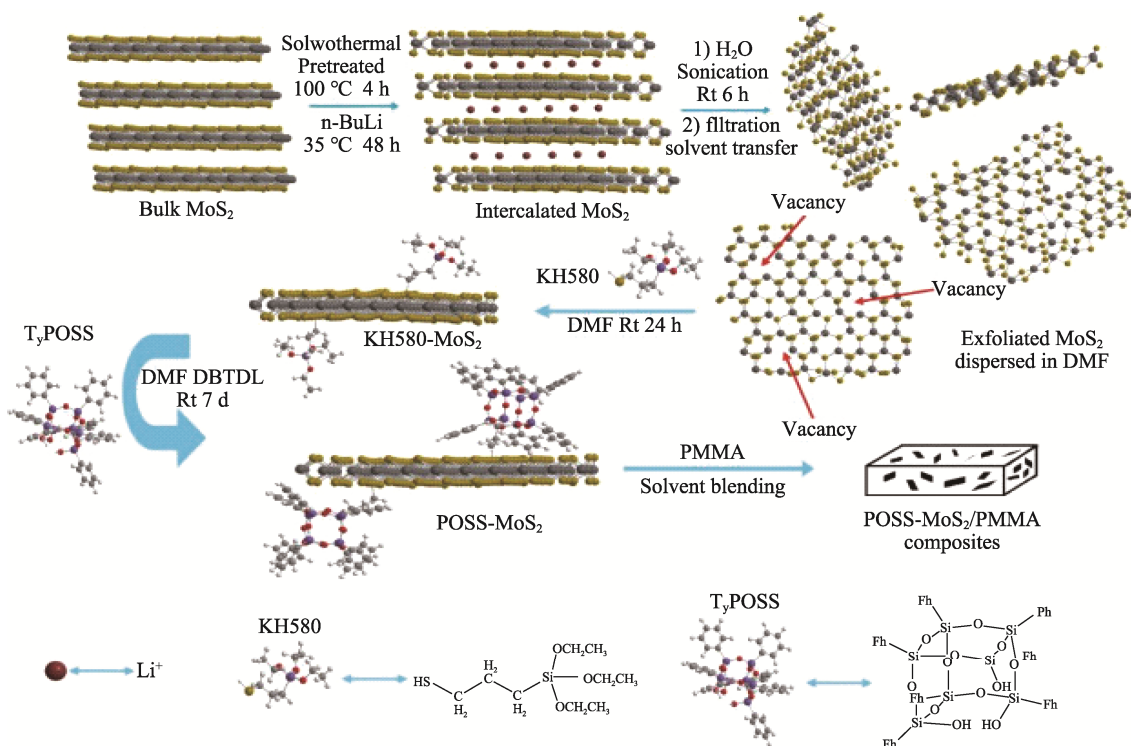


图 2 POSS 改性 MoS₂/PMMA 纳米复合材料制备流程
Fig.2 Preparation process of POSS modified MoS₂/PMMA nanocomposite

学性能，同时也能提升 PMMA 的力学性能。同 2.1 所述，POSS 的引入，使 PMMA 分子链的运动困难，即 PMMA 分子链的刚性增强，有利于提升 PMMA 的弹性模量和硬度，从而大大改善 PMMA 的力学性能。POSS 的引入量不宜过多，一方面过多 POSS 的引入，会进一步增加 PMMA 分子链的运动阻力，同时增加 PMMA 分子链的自由体积，分子链间的作用力减弱，PMMA 的力学性能反而受到影响；另一方面，过多地引入 POSS，也增加了其在 PMMA 中的分散难度，且 POSS 多半为结晶性物质，会大大削弱 PMMA 的透明性，这也是 POSS 改善 PMMA 力学性能效果取决于 POSS 官能团种类和 POSS 添加量的主要原因。此外，杂化材料或复合材料中，界面具有传递应力和抑制裂纹扩展的功能，是提高杂化材料或复合材料力学性能的关键因素，改善 POSS 与 PMMA 界面相容性也是提升 POSS/PMMA 杂化材料或复合材料力学性能的最有效方法。文献[42]通过原位聚合法制备了具有交联结构的八乙烯基-POSS（V-POSS）/PMMA 和八甲基丙烯基丙基-POSS（M-POSS）/PMMA 杂化材料，POSS 的加入增强了 POSS/PMMA 复合材料的交联密度。由于 M-POSS 的有机基团和 MMA 的基团更为相似，其更易于与 PMMA 基体间形成柔性界面，M-POSS/PMMA 复合材料的韧性优于 V-POSS/PMMA 复合材料。对力学性能的测试结果表明，

M-POSS 对于提高 POSS/PMMA 复合材料的力学性能更为有效，见表 2。

据文献[7, 11—14, 32, 40—43]可知，POSS 改善 PMMA 力学性能的效果不仅仅取决于 POSS 官能团的种类和 POSS 添加量，还取决于 POSS 与 PMMA 的交联程度和微相分离特性。

2.3 改善 PMMA 阻燃性能

PMMA 极易燃烧，且在燃烧过程中会有严重的滴落现象，易造成严重次生灾害，这就限制了其在阻燃领域中的应用。关于如何改善 PMMA 阻燃性能的研究已成为热点^[44—50]，袁新强等^[46]曾以粉煤灰为功能填料，氢氧化镁（Mg(OH)₂）为阻燃剂，采用梯度温度本体聚合工艺制备了 PMMA/粉煤灰/Mg(OH)₂ 复合材料，赋予 PMMA 阻燃隔热的功能，但 PMMA 不透明；梅晶等^[47]也曾以含卤素的聚磷酸酯制备透明阻燃 PMMA，但力学性能严重受到威胁，应用受限。POSS 是一种具有特殊笼型结构的有机-无机纳米粒子，在阻燃方面有着独特的优势，大量文献研究表明^[48,51—52]，POSS 对聚合物的阻燃性能有明显的改善，被认为是聚合物最具应用潜力的一类阻燃剂，可单独或协同使用。阻燃机理是当 POSS/聚合物复合材料在空气中燃烧时，POSS 笼型结构上的 Si—C 键和有机基团会率先发生分解作用，但由于 Si—O—Si

表 1 复合材料在空气中的不同阶段降解温度
Tab.1 Different stage degradation temperature of composite materials in air

样品	$t_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$
PMMA	223.6	314.3	307.2
OvPOSS(1%)	227.9	312.4	308.5
EV-POSS(0.5%)	286.4	361.5	373.3
EV-POSS(1%)	287.9	379.9	388.1
EV-POSS(1.5%)	273.6	395.5	387.4

注： $t_{5\%}$ 为失重 5%的分解温度； $t_{50\%}$ 为失重 50%的分解温度； t_{max} 为最高分解温度

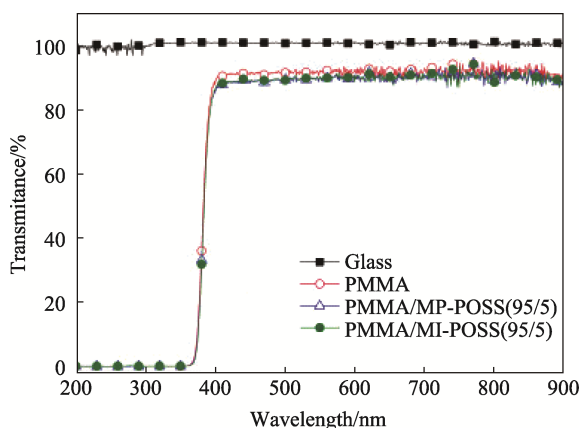
表 2 POSS/PMMA 杂化材料的力学性能
Tab.2 Mechanical properties of POSS/PMMA hybrid materials

样品	POSS 加入量/%	抗拉强度/ MPa	抗拉模量/ GPa	压缩强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	抗弯强度/ MPa	抗弯模量/ GPa
PMMA	0	50.9(7.34)	2.56(0.87)	12.2(1.29)	109.3(9.94)	3.07(1.0)
	0.2	56.2(9.89)	2.62(0.35)	12.7(2.01)	114.4(9.12)	3.38(0.93)
	0.4	68.5(9.84)	3.92(1.03)	13.7(1.96)	117.5(16.4)	3.58(0.97)
	0.6	67.2(9.03)	3.14(1.20)	15.4(2.25)	120.0(14.5)	3.90(1.12)
V-POSS/PMMA	0.2	61.8(10.5)	2.96(1.03)	16.6(0.98)	116.1(13.2)	3.49(0.95)
	0.4	73.8(6.73)	3.44(0.83)	17.7(1.33)	123.5(25.3)	4.13(1.02)
	0.6	75.6(5.12)	3.45(0.93)	18.4(2.20)	129.0(15.7)	4.78(0.56)
M-POSS/PMMA	0.2	61.8(10.5)	2.96(1.03)	16.6(0.98)	116.1(13.2)	3.49(0.95)
	0.4	73.8(6.73)	3.44(0.83)	17.7(1.33)	123.5(25.3)	4.13(1.02)
	0.6	75.6(5.12)	3.45(0.93)	18.4(2.20)	129.0(15.7)	4.78(0.56)

注：括号里的数字表示标准差

结构稳定,此时 POSS 笼会在高温下熔合,并在聚合物表面形成致密的氧化硅膜层,该膜层隔氧、隔热,可阻隔热量和氧气进入聚合物内部,延缓 POSS/聚合物复合材料的燃烧,从而提高聚合物材料的阻燃性能。同时, Si 原子还可与 P, N 等原子产生协同效应,进一步提升聚合物的阻燃性能,因此将 POSS 引入 PMMA 中,可赋予 PMMA 良好的阻燃性能。VAHABI 等^[49]采用 TGA 和 PCFC 等分析方法,研究了三硅醇苯基-POSS(Tr.POSS)和甲基丙烯酸乙酯(MA.POSS)对 PMMA 及磷酸化 PMMA 热降解和燃烧性能的影响,研究发现,POSS 的引入提升了复合材料的热稳定性和燃烧性能。另外,化学合成法制备的 POSS/PMMA 复合材料的热稳定性、燃烧性能和残留量较物理掺入法都有更大的改善。

值得注意的是,在 PMMA 中引入 POSS 结构,可以改善 PMMA 的热学性能、力学性能和阻燃性能,且兼具良好的透明性,见图 3^[12]。引入 POSS 在不同程度上降低了 PMMA 可见光的透过率,POSS 侧基种类和加入量、POSS 在 PMMA 中的分散性、POSS 与 PMMA 的相容性,也是影响 POSS/PMMA 复合材料或杂化材料透明性的重要因素。此外,PMMA 中引入 POSS 还可赋予 PMMA 光致变色特性^[53]等,由此可见,POSS 在 PMMA 中的应用研究越来越广泛。



注: 95/5 表示 PMMA 与 POSS 的质量比为 95 : 5

图 3 POSS/PMMA 杂化材料透过率

Fig.3 Transmittance curve of POSS/PMMA hybrid materials

3 POSS 改性 PMMA 拓展应用

PMMA 拓展代替钢化玻璃应用高层建筑及代替传统透明材料应用包装领域,要求 PMMA 具有耐划伤、高强高韧、阻燃耐热性和耐候性能。PMMA 是一种质轻、安全、易裁剪、易安装、综合性能优异的透明高分子材料,是传统透明材料、普通玻璃或钢化玻璃的良好替代品。PMMA(有机玻璃)也是一种最具代表性的塑料玻璃,英国出版的《有效物理安全》(第 5 版)明确提出了塑料玻璃可考虑作为窗户玻

璃,我国也启动了《有机玻璃在建筑与结构领域的应用技术研究》和《建筑有机玻璃应用技术规程》的中国工程建设标准化标准。国内某些亚克力公司也投入大量资金欲开发高透明、高阻燃、高硬度的 PMMA 板材,可代替大部分传统材料应用于机场玻璃落地窗、展览馆等高档建筑外层、高档商场落地窗等高层建筑领域,具有广阔的应用前景。高透阻燃的有机玻璃作为高档烟酒、名牌化妆品等产品的包装材料,既高端大气,又可安全便捷地运输,具有一定的实用价值和应用前景。

PMMA 的表面硬度、耐热性、防火性、耐风压性、易刮伤等缺陷严重影响了 PMMA 在高层建筑领域代替普通玻璃和钢化玻璃,以及在包装行业中代替传统透明材料的独特优势。2.1—2.3 节中所述 POSS 改性 PMMA 可提升 PMMA 的热学性能、力学性能和阻燃性能,将 POSS 引入 PMMA 中,可使 PMMA 代替钢化玻璃应用于高层建筑领域,以及传统透明材料应用于包装领域成为可能。将 POSS 引入 PMMA 存在分散性和相容性差的问题,POSS 用量不宜过大,否则会严重影响其透明性;若 POSS 用量少,其改善 PMMA 力学性能、热学性能和阻燃性能的幅度不大。由此,文中将从分子设计角度改变 POSS 结构中的侧基种类及数量,提升 POSS 在 MMA 中的分散性或溶解度,POSS 取代基与 MMA 的可控反应性,从而提高 POSS 在 PMMA 中的用量;POSS 的引入提高了 PMMA 的生产成本,原因在于目前国内外生产 POSS 的厂家较少、各种类型的 POSS 批量生产也较少、价格昂贵等。探索一条成本低、MMA 分散性或溶解性良好的 POSS 生产工艺,是推广 POSS 改性 PMMA 拓展代替钢化玻璃应用高层建筑,以及传统透明材料应用包装领域拟解决的关键问题。

4 结语

POSS 是一种具有特殊笼型结构的有机/无机杂化物,不仅具有优异的纳米尺寸效应、反应活性、结构可设计性和热稳定性等,还是一种新型的聚合物基复合增强材料。将 POSS 引入 PMMA 中,可以有效改善 PMMA 的热学、力学和阻燃等性能,提升 PMMA 的使用效能,拓展 PMMA 的应用领域,特别是在高层建筑领域和包装行业的应用。

参考文献:

- [1] DE SOUZA LEO R, DE MORAES S L D, DE LUNA GOMES J M, et al. Influence of Addition of Zirconia on PMMA: a Systematic Review[J]. Materials Science and Engineering: C, 2020(106): 1—8.
- [2] 刘继纯,李晴媛,付梦月,等.聚甲基丙烯酸甲酯改

- 性研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 5—7.
- LIU Ji-chun, LI Qing-yuan, FU Meng-yue, et al. Research Advances in the Modification of PMMA[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(1): 5—7.
- [3] FABRE-FRANCKEL, BERREBI M, LAVEDRINE B, et al. Hybrid PMMA Combined with Polycarbonate Inside Interpenetrating Polymer Network Architecture for Development of New Anti-Scratch Glass[J]. Materials Today Communications, 2019(21): 1—8.
- [4] SUNDARAM B M, MENDEZ R B, AUAD M L, et al. Quasi-Static and Dynamic Mechanical Behavior of Transparent Graft-Interpenetrating Polymer Networks (Graft-IPNs)[J]. Polymer Testing, 2018(70): 348—362.
- [5] MAJI P, CHOUDHARY R B, MAJHI M. Structural, Electrical and Optical Properties of Silane-Modified ZnO Reinforced PMMA Matrix and Its Catalytic Activities[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017(456): 40—48.
- [6] SONG Y, BU J, ZUO M, et al. Glass Transition of Poly (Methyl Methacrylate) Filled with Nanosilica and Core-Shell Structured Silica[J]. Polymer, 2017(127): 141—149.
- [7] LIAO Q, ZHANG Q, WANG X, et al. Facile Fabrication of POSS-Modified MoS₂/PMMA Nanocomposites with Enhanced Thermal, Mechanical and Optical Limiting Properties[J]. Composites Science and Technology, 2018(165): 388—396.
- [8] PEPONI L, PUGLIA D, TORRE L, et al. Processing of Nanostructured Polymers and Advanced Polymeric Based Nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering R, 2014(85): 1—46.
- [9] JIA M, HE L, LIANG J, et al. Dispersant Effect on Coatings of POSS-Based Poly Methylmethacrylate Hybrids and Their Protective Performance to Sandstones[J]. Progress in Organic Coatings, 2019(132): 388—398.
- [10] TANAKA K, KOZUKA H, UEDA K, et al. POSS-Based Molecular Fillers for Simultaneously Enhancing Thermal and Viscoelasticity of Poly(Methyl Methacrylate) Films[J]. Materials Letters, 2017(203): 62—67.
- [11] ROMO-URIBE A. Viscoelasticity and Microstructure of POSS-Methyl Methacrylate Nanocomposites. Dynamics and Entanglement Dilution[J]. Polymer, 2018(148): 27—38.
- [12] WANKE C H, POZZO D, LUVISON C, et al. Effects of POSS Vertex Group on Structure, Thermal and Mechanical Properties of PMMA/POSS Hybrid Materials[J]. Polymer Testing, 2016(54): 214—222.
- [13] 薛亮忠, 林晓丹, 胡新嵩, 等. 乙烯基 POSS 的合成及 POSS/PMMA 纳米复合材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1): 148—152.
- XUE Liang-zhong, LIU Xiao-dan, HU Xin-song, et al. Synthesis of Vinyl-Group POSS and Preparation of POSS/PMMA Nanocomposite[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2015, 31(1): 148—152.
- [14] 李卫卫. 官能化 POSS 的合成及 POSS/PMMA 杂化材料的制备与性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019: 12—73.
- LI Wei-wei. Synthesis of Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Studies on Preparation and Properties of POSS/PMMA Hybrid Materials[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2019: 12—73.
- [15] 李汝珍. 多面体低聚倍半硅氧烷合成的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2017, 40(5): 51—56.
- LI Ru-zhen. Research Progress in Synthesis of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(5): 51—56.
- [16] 刘昊东, 朱光明, 任天宁. 功能性 POSS 制备的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 33—42.
- LIU Hao-dong, ZHU Guang-ming, REN Tian-ning. Research Progress in Preparation of Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 33—42.
- [17] LIU B, HUANG Y, CAO H, et al. A Novel Polyacrylonitrile-Based Porous Structure Gel Polymer Electrolyte Comp-Osited by Incorporating Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane by Phase Inversion Method[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018(22): 1771—1783.
- [18] TOMIC N Z, VUKSANOVIC M M, DJOKIC V, et al. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Polyhedral Oligo Silsesquioxanes (POSS) with Cross-Linkable Functionalities[J]. Polyhedron, 2019(171): 299—304.
- [19] 李凯. 交联环氧树脂的分子动力学模拟及含七苯基 POSS 的纳米复合材料性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017: 95—115.
- LI Kai. Molecular Dynamic Simulations of Crosslinked Epoxy Resin and Properties of Nano-Composites Containing Phenyl POSS[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017: 95—115.
- [20] 卢婷利, 梁国正, 宫兆合, 等. 含倍半硅氧烷的杂化聚合物[J]. 高分子通报, 2004(1): 15—20.
- LU Ting-li, LIANG Guo-zheng, GONG Zhao-he, et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Based Hybrid Polymers[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2004(1): 15—20.

- [21] KANEKO Y. Ionic Silsesquioxanes: Preparation, Structure Control, Characterization, and Applications[J]. *Polymer*, 2018(144): 205—224.
- [22] LI Y, DONG X H, ZOU Y, et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Meets "click" Chemistry: Rational Design and Facile Preparation of Functional Hybrid Materials[J]. *Polymer*, 2017(125): 303—329.
- [23] RAFTOPOULOS K N, PIELICHOWSKI K. Segmental Dynamics in Hybrid Polymer/POSS Nanomaterials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016(52): 136—187.
- [24] ULLAH A, ULLAH S, KHAN G S, et al. Water Soluble Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Based Amphiphilic Hybrid Polymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications[J]. *European Polymer Journal*, 2016(75): 67—92.
- [25] LIU H, ZHU Q, FENG L, et al. Synthesis, Structural Characterization and Properties of a Cubic Octa-n-Propylsilsesquioxane Inorganic-Organic Hybrid Material[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013(1032): 29—34.
- [26] 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.
- [27] 俞传永, 陈磊, 李红轩, 等. 多面体低聚倍半硅氧烷在涂料领域的研究进展[J]. *涂料工业*, 2017, 47(9): 81—87.
- YU Chuan-yong, CHEN Lei, LI Hong-xuan, et al. Progress in Application of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane in Coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2017, 47(9): 81—87.
- [28] 陈雨雁, 牛德闯, 屠志强, 等. 多面体低聚倍半硅氧烷基多孔材料的研究进展[J]. *有机硅材料*, 2018, 32(S1): 88—91.
- CHEN Yu-yan, NIU De-chuang, TU Zhi-qiang, et al. Development of Porous Materials Based on Polyhedral Oligomeric silsesquioxane[J]. *Silicone Material*, 2018, 32(S1): 88—91.
- [29] 苏娜. 球形高分子刷作为包装纸防潮涂料初探[J]. *包装工程*, 2017, 38(23): 12—15.
- SU Na. Preliminary Approach on the Spherical Poly-Mer Brushes as Moisture-Pro of Coating of Packaging Paper[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(23): 12—15.
- [30] 王利芳, 李书宏, 项锴, 等. 多面体低聚倍半硅氧烷基聚集诱导发光材料研究进展[J]. *有机硅材料*, 2017, 31(3): 199—204.
- WANG Li-fang, LI Shu-hong, XIANG Kai, et al. Research Progress of Aggregation-Induced Emission Materials Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes[J]. *Silicone Material*, 2017, 31(3): 199—204.
- [31] LICKISS P D, RATABOUL F. Chapter 1-Fully Condensed Polyhedral Oligosilsesquioxanes (POSS): From Synthesis to Application[J]. *Advances in Organometallic Chemistry*, 2008(57): 7—98.
- [32] PIELICHOWSKI K, MAJKA T M. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications (a Volume in Micro and Nano Technologies)[M]. *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, Elsevier, 2019: 179—210.
- [33] 罗程晨, 张驰, 马晓燕, 等. 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[J]. *高分子通报*, 2019(10): 21—32.
- LUO Cheng-chen, ZHANG Chi, MA Xiao-yan, et al. Progress in Synthesis of Reactive POSS Hybrid Nanomaterials and Their Modification to Polymers[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2019(10): 21—32.
- [34] ZHAO L, HUANG Y, LIU B, et al. Gel Polymer Electrolyte Based on Polymethyl Methacrylate Matrix Compositized with Methacrylisobutyl-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane by Phase Inversion Method[J]. *Electrochimica Acta*, 2018(278): 1—12.
- [35] ZHANG J, CHEN F, MA X, et al. Sulfonated Polymers Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Core for High Performance Proton Exchange Membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(22): 7135—7143.
- [36] 张帆, 管兴华, 马晓燕, 等. POSS 星型聚合物对 PMMA 复合凝胶聚合物电解质性能的影响[J]. *高分子学报*, 2015(7): 852—857.
- ZHANG Fan, GUAN Xing-hua, MA Xiao-yan, et al. Effect of POSS Star-Shaped Polymers on The Properties of PMMA-Based GPE[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(7): 852—857.
- [37] ZHAO L, HE L, LIANG J, et al. Facile Preparation of a Slippery Oil-Infused Polymer Surface for Robust Icephobicity[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020(148): 105—849.
- [38] ATA S, DHARA P, MUKHERJEE R, et al. Thermally Amendable and Thermally Stable Thin Film of POSS Tethered Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) Synthesized by ATRP[J]. *European Polymer Journal*, 2016(75): 276—290.
- [39] YANG S, PAN A, HE L. POSS End-Capped Diblock Copolymers: Synthesis, Micelle Self-Assembly and Properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014(425): 5—11.
- [40] KOPESKY E T, MCKINLEY G H, COHEN R E. Toughened Poly(Methyl Methacrylate) Nanocompo-

- sites by Incorporating Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes[J]. *Polymer*, 2006, 47(1): 299—309.
- [41] KOPESKY E T, HADDAD T S, MCKINLEY G H, et al. Miscibility and Viscoelastic Properties of Acrylic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Poly(Methyl Methacrylate) Blends[J]. *Polymer*, 2005, 46(13): 4743—4752.
- [42] JIAO J, LV P, WANG L, et al. The Effects of Structure of POSS on the Properties of POSS/PMMA Hybrid Materials[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(3): 565—572.
- [43] 王昱璎. QxMy 型 POSS 的合成及其 PMMA 复合材料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2019: 40—62.
WANG Yu-ying. The Synthesis of QxMy POSS and Properties of Its Composites with PMMA[D]. Harbin Institute of Technology, 2019: 40—62.
- [44] SHEN R, HATANAKA L C, AHMED L, et al. Cone Calorimeter Analysis of Flame Retardant Poly (Methyl Methacrylate)-Silica Nanocomposites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 128(3): 1—9.
- [45] HUANG G, CHEN S, SONG P, et al. Combination Effects of Graphene and Layered Double Hydroxides on Intumescent Flame-Retardant Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposites[J]. *Applied Clay Science*, 2014(88/89): 78—85.
- [46] 袁新强, 蒋鹏, 张营堂. PMMA/粉煤灰/Mg(OH)₂ 复合材料的阻燃隔热性能研究[J]. *中国塑料*, 2014, 28(1): 84—87.
YUAN Xin-qiang, JIANG Peng, ZHANG Ying-tang. Investigation on Fire Retardant and Heat Insulation Performance of PMMA/Fly Ash/Mg(OH)₂ Composite[J]. *China Plastics*, 2014, 28(1): 84—87.
- [47] 梅晶, 袁新强, 王丹, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯/聚磷酸酯透明复合材料制备与性能[J]. *塑料科技*, 2020(8): 1—5.
MEI Jing, YUAN Xin-qiang, WANG Dan, et al. Preparation and Properties of PPE/PMMA Transparent Composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020(8): 1—5.
- [48] ZHANG W, CAMINO G, YANG R. Polymer/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites: an Overview of Fire Retardance[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017(67): 77—125.
VAHABI H, FERRY L, LONGUET C, et al. Combination Effect of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) and a Phosphorus Modified PMMA, Flammability and Thermal Stability Properties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 136(2/3): 762—770.
- [49] JASH P, WILKIE C A. Effects of Surfactants on the Thermal and Fire Properties of Poly (Methyl Methacrylate)/Clay Nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88(3): 401—406.
- [50] DONG Y B, HE J Y, YANG R J. Phenolic Resin/polyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS) Composites: Mechanical, Ablative, Thermal, and Flame Retardant Properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(8): 2075—2085.
- [51] YANG B, CHEN Y H, ZHANG M D, et al. Synergistic and Compatibilizing Effect of Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanoparticles in Polypropylene/intumescent Flame Retardant Composite System[J]. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019(123): 46—58.
- [52] MINIEWICZ A, TOMKOWICZ M, KARPINSKI P, et al. Light Sensitive Polymer Obtained by Dispersion of Azo-Functionalized POSS Nanoparticles[J]. *Chemical Physics*, 2015(456): 65—72.