

# 多面体低聚硅倍半氧烷三硅醇的千克级制备

叶新明<sup>1</sup>, 杨凡<sup>1</sup>, 刘云兰<sup>1</sup>, 王文生<sup>1</sup>, 李洁<sup>1</sup>, 李迎春<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 山西太原 030051; 2. 山西省聚酰胺材料工程技术创新中心, 山西太原 030051)

**摘要:** 本文以七苯基多面体低聚硅倍半氧烷三硅醇( $T_7$ -Ph-POSS)的千克级简易制备和国产化生产为目标, 以前期团队的研究工作为基础, 通过大量的小剂量实验探索简化了现有 $T_7$ -Ph-POSS的合成步骤。摒弃了前期产物制备工艺过程中需要进行的萃取、分液和减压蒸馏操作, 将制备周期由前期的2~3周缩短至1周内。同时, 提高了目标产物的产率, 简化了产物的后处理过程。采用红外光谱(FTIR)、核磁共振谱仪(NMR)、基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪(MALDI-TOF MS)和热重(TG)等多种测试手段对所得产物的结构和热稳定性进行了充分的表征。本文最终得到的 $T_7$ -Ph-POSS产物结构单一, 没有任何副产物的出现, 因而实现了 $T_7$ -Ph-POSS的千克级简易制备, 可以显著降低成本, 并适合工业化生产。

**关键词:** 多面体低聚硅倍半氧烷; 千克级制备; 分子结构表征; 交联现象; 热稳定性

**中图分类号:** TQ264.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2024.06.0009

**引用格式:** 叶新明, 杨凡, 刘云兰, 等. 多面体低聚硅倍半氧烷三硅醇的千克级制备[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(3): 271-277.

YE Xinming, YANG Fan, LIU Yunlan, et al. Kilogram-scale preparation of polyhedral oligomeric silsesquioxane trisilanol[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2025, 46(3): 271-277.

## Kilogram-Scale Preparation of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Trisilanol

YE Xinming<sup>1</sup>, YANG Fan<sup>1</sup>, LIU Yunlan<sup>1</sup>, WANG Wensheng<sup>1</sup>, LI Jie<sup>1</sup>, LI Yingchun<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Center of Technology Innovation for Polyamide Materials, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** This work aims at the kilogram-scale preparation of hepta-phenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane trisilanol ( $T_7$ -Ph-POSS) and gradually realize its domestic production and sales. Based on the previous research work of the team, the synthesis steps of the existing  $T_7$ -Ph-POSS were simplified through a large number of low-dose experiments. The extraction, liquid separation and vacuum distillation operations required in the preparation process of the pre-product were abandoned, and the preparation cycle of the pre-product required 2-3 weeks was shortened to 1 week. Moreover, the yield of the target product was also improved, which simplified the post-treatment process of the product. The chemical structure and thermal stability of the obtained products were fully characterized by infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS) and thermogravimetric (TG). Finally, the obtained  $T_7$ -Ph-POSS product enjoyed a single structure without any by-products. The simple preparation

收稿日期: 2024-06-20

基金项目: 山西省基础研究计划青年科学基金项目(202203021212154)

作者简介: 叶新明(1988-), 男, 讲师, 博士, 主要从事阻燃高分子材料方面的研究。E-mail: xmye89@nuc.edu.cn。

of T<sub>7</sub>-Ph-POSS at the kilogram level was realized, and the cost was significantly reduced, which was suitable for industrial production.

**Key words:** polyhedral oligomeric silsesquioxane; kilogram preparation; molecular structural characterization; crosslinking phenomenon; thermal stability

## 0 引言

七苯基多面体低聚硅倍半氧烷三硅醇(T<sub>7</sub>-Ph-POSS)由于其优异的热稳定性以及与高分子聚合物基体较好的相容性,被作为阻燃添加剂广泛应用于高分子聚合物材料中,以提高所得复合材料的阻燃性能<sup>[1-6]</sup>。此外,三硅醇分子结构中含有3个反应活性很高的Si-OH,因此,其可以作为“封角反应”的原料进一步与三氯硅烷、三烷氧基硅烷和某些含金属的化合物发生化学反应,通过“顶角-盖帽”得到含有各种单官能团的T<sub>8</sub>型硅倍半氧烷<sup>[7-10]</sup>。但是,目前国内对其工业级制备仍然处于空白阶段,大多是购买于美国Hybrid Plastics公司<sup>[11-14]</sup>。化工产品实现国内自主化生产从而摆脱对国外化工品的依赖,对于化工行业的科研工作者是至关重要的,且POSS这类作为阻燃添加剂的工业用品,控制成本尤为重要<sup>[15-18]</sup>。

本实验室成员前期对含有异丁基、环戊基、异辛基和苯基硅倍半氧烷三硅醇的合成进行了大量的实验研究<sup>[19-20]</sup>,并探索到了最佳的合成条件,所得到的三硅醇具有产物单一、产率和热稳定性高等优点<sup>[21]</sup>,但是,这些研究只停留在实验室的克量级研究阶段。因此,本文通过大量的实验将T<sub>7</sub>-Ph-POSS的制备周期大幅缩短,并使合成工艺得到简化,实现了千克量级的简易高效制备,这对其实现低成本工业化制备具有重要的意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与表征仪器

50 L双层玻璃反应釜(SF-50 L, 巩义市京华仪器有限责任公司); 20 L布氏漏斗(四川蜀玻集团有限责任公司); 20 L玻璃抽滤瓶(四川蜀玻集团有限责任公司); 丙酮和甲醇(分析纯, 北京通广精细化工公司); LiOH·H<sub>2</sub>O(分析纯, 北京科密欧有限公司); 浓盐酸(HCl, 质量分数为36.5%, 北京化学试剂公司); 苯基三乙氧基硅烷(纯度>99%, 荆州市江汉精细化工有限公司); 七苯基多面体低聚硅倍半氧烷三硅醇(T<sub>7</sub>-Ph-POSS, 分析纯, 美国Hybrid Plastics

公司); 去离子水(分析纯, 北京化学试剂公司)。

### 1.2 样品制备

预先向500 mL反应釜中加入丙酮(160 mL)和甲醇(20 mL)的混合溶液, 加装冷凝回流装置, 再将3 g LiOH·H<sub>2</sub>O和2 mL的H<sub>2</sub>O加入混合溶液(搅拌速度为100 r/min), 此时溶液呈现白色浑浊液状态(因为LiOH·H<sub>2</sub>O不溶), 升温, 反应温度升温至回流温度, 用恒压滴液漏斗将50.32 g苯基三乙氧基硅烷滴加在反应釜中, 在磁力搅拌下继续反应18~24 h, 静置, 混合液降温到25 °C。

配制1 mol/L的盐酸溶液500 mL, 将200 mL蒸馏水倒入1 L的塑料桶, 然后在搅拌下倒入配制好的500 mL盐酸溶液, 同样在搅拌下倒入第一步反应后的混合溶液(200 mL), 充分搅拌3~5 h, 所得液体呈现金黄色, 抽滤, 得到白色沉淀(略偏黄), 用3 L的蒸馏水充分洗涤上述步骤得到的白色沉淀, 然后, 滤掉透明液体, 得到白色粉末状固体产物。

### 1.3 测试表征方法和具体参数

红外光谱(FTIR): 扫描次数为32次, 波数范围为400~4 000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

核磁共振谱仪(NMR): <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>29</sup>Si NMR, 所用溶剂为CDCl<sub>3</sub>; <sup>1</sup>H NMR以四甲基硅氧烷为内标物, <sup>13</sup>C NMR和<sup>29</sup>Si NMR无内标物。

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪(MALDI-TOF MS): 测试采用氮激光器, 激光波长为337 nm, 以α-氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)为基质。

热重(TG)分析: 在氮气气氛下测试, 气体流量为20 mL/min, 升温速率为10 °C/min, 升温范围为40~800 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 七苯基多面体低聚硅倍半氧烷三硅醇(T<sub>7</sub>-Ph-POSS)的小剂量探索实验

本实验室成员对T<sub>7</sub>-Ph-POSS的制备进行了大量的实验, 成功合成了分子量单一且热稳定较高的T<sub>7</sub>-Ph-POSS<sup>[13]</sup>。但是, 在第二步的中和反

应中涉及到了大量有机溶剂(氯仿)溶解、萃取分液、减压蒸馏等多步骤操作,不仅反应的时间长而且合成过程繁琐。为了尽量减少有毒有机试剂的用量,并简化实验步骤和缩短实验周期,对中

和反应过程进行了改进,并预先进行了大量小剂量探索实验,挑选出如表 1 涉及的 6 种典型案例(图 1 所示为实验照片)。

表 1 不同酸(HCl)浓度对产物 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的影响

Tab. 1 The effect of different acid (HCl) concentration on the product T<sub>7</sub>-Ph-POSS

编号	H <sub>2</sub> O 的体积/mL	浓盐酸(1 mol/L)的体积/mL	Li-Ph-POSS-acetone/丙酮/甲醇混合液的体积/mL	反应后产物的状态	反应后溶液的酸碱性
1#	3	1	1	白色粉末	强酸性
2#	5	1	1	白色粉末	强酸性
3#	1	1	1	白色粉末	强酸性
4#	—	3	3	白色絮状物	强酸性
5#	3	1	3	白色胶体	中性偏碱
6#	—	2	6	白色胶体	碱性

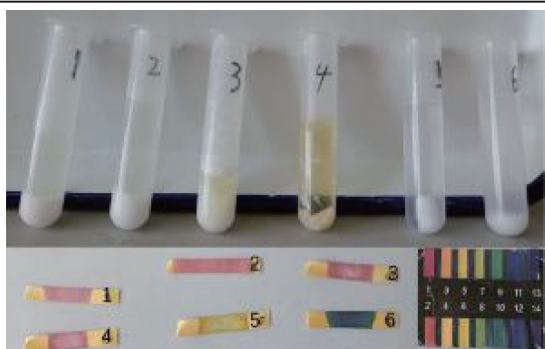


图 1 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 典型小剂量探索实验现象照片

Fig. 1 T<sub>7</sub>-Ph-POSS typical small dose to explore the experimental phenomena of digital photos

表 1 及图 1 显示了不同的酸浓度对产物的影响。从宏观实验现象来看,5#和6#反应过程中都出现了交联现象,1#、2#和3#得到了白色粉末状的沉淀。为了进一步判断最佳实验条件,对其过滤除去滤液,将得到的固体在 80 °C 下的鼓风烘干箱中干燥 24 h。所得产物采用 FTIR、NMR 和 TGA 进行了详细的结构和热稳定性表征。

### 2. 1. 1 小剂量 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 FTIR 分析

图 2 和图 3 分别给出了不同的酸(HCl)浓度处理所得产物的 FTIR 谱。由图 2 可以看出, H<sub>2</sub>O、1 mol/L 的浓盐酸和混合均匀的 Li-Ph-POSS-acetone/丙酮/甲醇混合物的体积比为 1:1:1 时,所得产物(3#)的 FTIR 谱中出现了 Si—OH 的特征吸收峰(893 cm<sup>-1</sup>)且强度最高,此外,3 440~3 120 cm<sup>-1</sup>处的宽峰为 OH 吸收峰,此处吸收峰的强度也是 3#产物最高。所以,3#产物和 T<sub>7</sub>-Ph-POSS(购买于美国 Hybrid Plastics 公司的商业产品)的 FTIR 谱最为相似。根据前文所述,产物的性状为白色粉末状沉淀。5#和6#所得产物的 FTIR 谱中并没有出现 Si—OH 特征吸收峰。在 1 120~990 cm<sup>-1</sup>之间的特征吸收峰也发生

了明显的变化,这可能是由于中和反应过程中产生的多个不完全笼形结构的副产物,在放热的情况下发生交联反应导致得到的最终胶体的 Si—O—Si 的特征峰发生了明显的变化。因此,初步判定 3#实验所采用的 HCl 浓度和实验方法为合成 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的最佳制备条件。

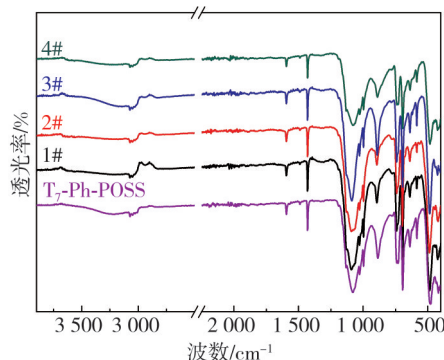


图 2 不同酸(HCl)浓度下所得产物(1#、2#、3#和4#)及 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 FTIR 谱图

Fig. 2 The FTIR spectra of the products (1#, 2#, 3# and 4#) and T<sub>7</sub>-Ph-POSS obtained at different acid (HCl) concentrations

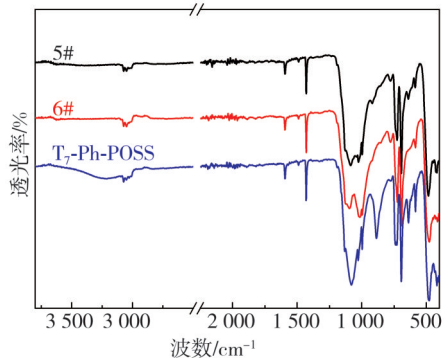


图 3 不同酸(HCl)浓度下所得产物(5#和6#)及 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 FTIR 谱图

Fig. 3 The FTIR spectra of products (5# and 6#) and T<sub>7</sub>-Ph-POSS obtained at different acid (HCl) concentrations

### 2.1.2 小剂量 $T_7$ -Ph-POSS的 $^{29}\text{Si}$ NMR分析

$^{29}\text{Si}$  NMR作为分析POSS类产物结构的重要手段,POSS结构中Si原子所处的不同化学状态代表了 $^{29}\text{Si}$  NMR谱中不同的化学位移。由图4可以看出:1#和2#产物的 $^{29}\text{Si}$  NMR谱没有出现任何Si原子的共振峰;3#和4#产物与 $T_7$ -Ph-POSS的 $^{29}\text{Si}$  NMR谱相同都出现了3个不同的Si原子共振峰,而且积分面积比都为3(化学位移69.10):1(化学位移77.58):3(化学位移78.53)。此外,3#产物的 $^{29}\text{Si}$  NMR谱没有出现任何的小杂峰,表明3#实验的中和反应条件最佳。

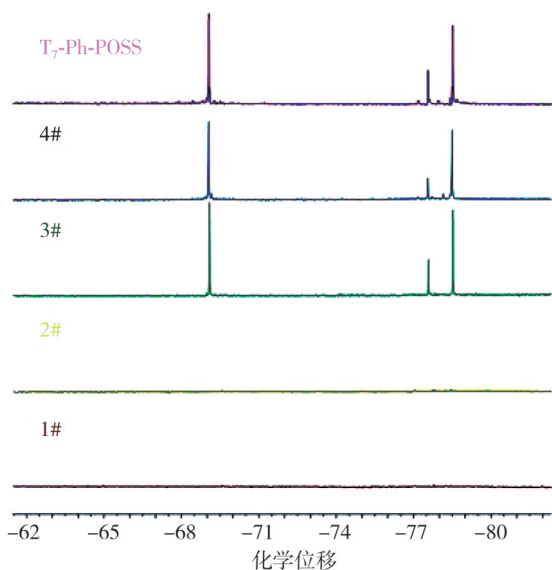


图4 不同酸(HCl)浓度下得到产物(1#、2#、3#和4#)及 $T_7$ -Ph-POSS的 $^{29}\text{Si}$  NMR谱图

Fig. 4 The  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of the products (1#, 2#, 3# and 4#) and  $T_7$ -Ph-POSS obtained at different acid (HCl) concentrations

### 2.1.3 小剂量 $T_7$ -Ph-POSS的热稳定性分析

因为 $T_7$ -Ph-POSS的结构中含有3个Si-OH,所以在热分解的过程中Si-OH之间会发生脱水缩合,造成了100~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间会出现小于5%的质量损失。图5中,3#产物的TG曲线在初始分解温度(~520 $^{\circ}\text{C}$ ,定义为质量损失为5%时的温度)之前的质量损失明显小于4#产物和 $T_7$ -Ph-POSS,表明4#产物中的Si-OH较少,说明其中的部分Si-OH发生了交联反应,4#中出现的絮状沉淀证明了此观点。三者的热分解趋势和初始分解温度接近,此外,3#产物在800 $^{\circ}\text{C}$ 下的残炭量最大,表示其热稳定性较高。

综上所述,合成 $T_7$ -Ph-POSS的第二阶段中和反应的最佳条件为 $\text{H}_2\text{O}$ 、1 mol/L的浓盐酸和混合均匀的Li-Ph-POSS-acetone/丙酮/甲醇混合液

的体积比为1:1:1,且添加顺序依次为 $\text{H}_2\text{O}$ 、1 mol/L的浓盐酸和混合均匀的Li-Ph-POSS-acetone/丙酮/甲醇混合液。

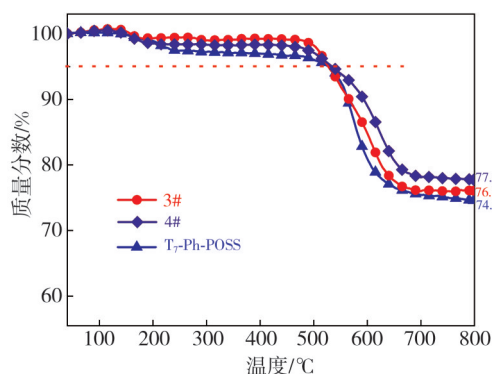


图5 不同酸(HCl)浓度下所得产物(3#和4#)及 $T_7$ -Ph-POSS在氮气下的TG曲线

Fig. 5 The TG curves of the products (3# and 4#) and  $T_7$ -Ph-POSS under nitrogen obtained at different acid (HCl) concentrations

## 2.2 七苯基多面体低聚硅倍半氧烷三硅醇( $T_7$ -Ph-POSS)的千克级制备

采用以上确定的最佳工艺条件,对七苯基多面体低聚硅倍半氧烷三硅醇( $T_7$ -Ph-POSS)的制备进行了10 g、20 g和100 g量级的多次重复实验,得到了纯度和热稳定性都较高的 $T_7$ -Ph-POSS。之后,按比例进一步放大到千克级。图6为 $T_7$ -Ph-POSS千克级制备的合成过程实验现象数码照片、合成路径和产物照片。

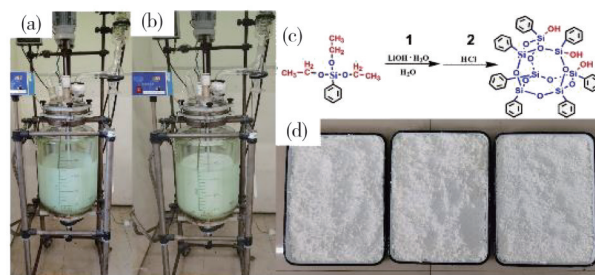


图6  $T_7$ -Ph-POSS千克级制备的合成过程实验现象数码照片(a)和(b)、合成路径(c)和产物照片(d)

Fig. 6 Digital photos (a and b) of the experimental phenomena of the synthesis process of  $T_7$ -Ph-POSS in kilogram scale, the synthesis pathway (c) and photo of the product (d)

具体实施方案见1.2节,实验流程相同,实验用量在其基础上放大100倍即可。

将第一步的混合液体全部中和,重复3次实验,分别命名为1#、2#和3#。其中,1#产物 $T_7$ -Ph-POSS粉末的质量为2 725 g,产率为97.8%(按物质的量计算);2#产物 $T_7$ -Ph-POSS粉末的质量为2 736 g,

产率为 98.2%；3#产物 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 粉末的质量为 2.712 g，产率为 97.3%。为了进一步确定放大制备的效果，对得到的产物进行了详细的结构表征。

### 2.2.1 千克级 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 FTIR 分析

图 7 所示为不同批次产物 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 FTIR 谱。由图 7 可以看出，1 082 cm<sup>-1</sup> 处的尖峰为 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰，是典型的笼状聚硅倍半氧烷的特征峰。同时，三者的 FTIR 谱中的出峰位置和峰的吸收强度都相同，说明放大反应重复性好。

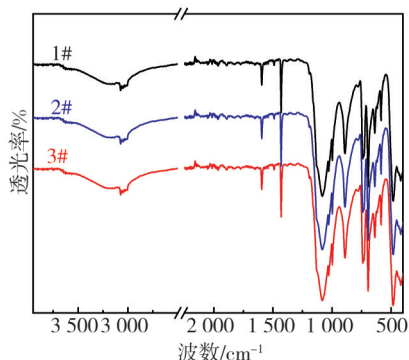


图 7 不同批次产物 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 FTIR 谱  
Fig. 7 FTIR spectra of different batches of T<sub>7</sub>-Ph-POSS

### 2.2.2 千克级 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 <sup>1</sup>H NMR 分析

不同批次产物 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 <sup>1</sup>H NMR 谱如图 8 所示。每个 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 分子的化学结构中含有 7 个苯基，且苯环中氢原子的共振峰的化学位移在 7.82~7.13 之间。但是，3 批样品中的 <sup>1</sup>H NMR 谱中都没有检测到 OH 中的氢原子共振峰，可能是由于受到苯环的影响。此外，3 批样品的 <sup>1</sup>H NMR 谱图几乎一致，进一步表明得到的产物并未受到放大效应的影响，且结构相同。

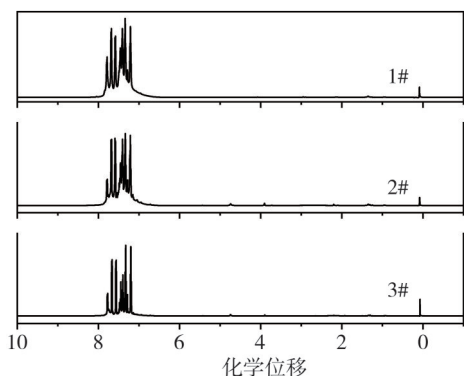


图 8 不同批次产物 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 <sup>1</sup>H NMR 谱  
Fig. 8 <sup>1</sup>H NMR spectra of different batches of T<sub>7</sub>-Ph-POSS

### 2.2.3 千克级 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 <sup>29</sup>Si NMR 分析

由图 9 可以看出，只有 3 个化学位移分别为

-69.07，-77.58 和 -78.48 的硅原子共振峰，积分面积比为 3:1:3。3 条曲线中都没有出现任何的小杂峰，表明合成的 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 纯度高。

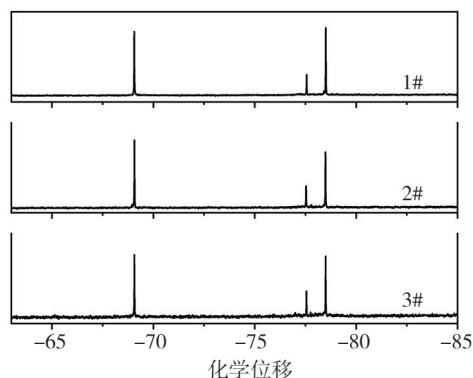


图 9 不同批次产物 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 <sup>29</sup>Si NMR 谱  
Fig. 9 <sup>29</sup>Si NMR spectra of different batches of T<sub>7</sub>-Ph-POSS

### 2.2.4 千克级 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 MALDI-TOF MS 分析

由图 10 可以看出，所有 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 MALDI-TOF MS 谱只有一个(953.0 处)明显的分子离子峰，且大小为 953.0，此值大小正好等于 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的相对分子质量(930)与 Na<sup>+</sup> 的加和。图中，*m* 为离子的质量，*z* 为离子的电荷数。

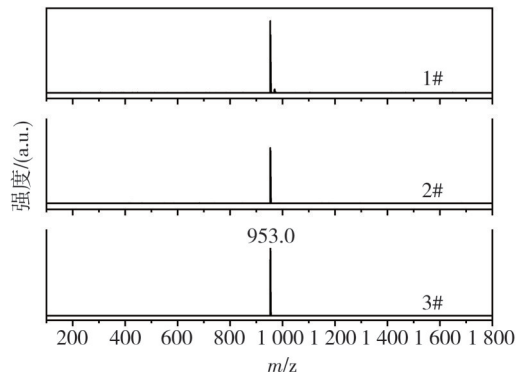


图 10 不同批次产物 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的 MALDI-TOF MS 谱  
Fig. 10 MALDI-TOF MS spectra of different batches of T<sub>7</sub>-Ph-POSS

### 2.2.5 千克级 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的热稳定性分析

不同批次产物 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 在氮气氛下的热重曲线如图 11 所示，具体数据列于表 2。可以看出，三者的热分解曲线类似，且初始分解温度、最大失重速率温度以及 800 °C 的残炭量都非常接近。在 100~250 °C 之间的重量损失是因为分子内 Si—OH 的脱水缩合；500~650 °C 之间归因为 POSS 笼中 Si—O—Si 主体的裂解；800 °C 的残炭量都约为 75%，说明 T<sub>7</sub>-Ph-POSS 的热稳定性很高。

根据以上分析可知，三批次得到的 T<sub>7</sub>-Ph-

POSS结构相同,热稳定性基本一致,说明放大工艺可重复性好,得到的 $T_7$ -Ph-POSS纯度高,此工艺适合工业化生产。

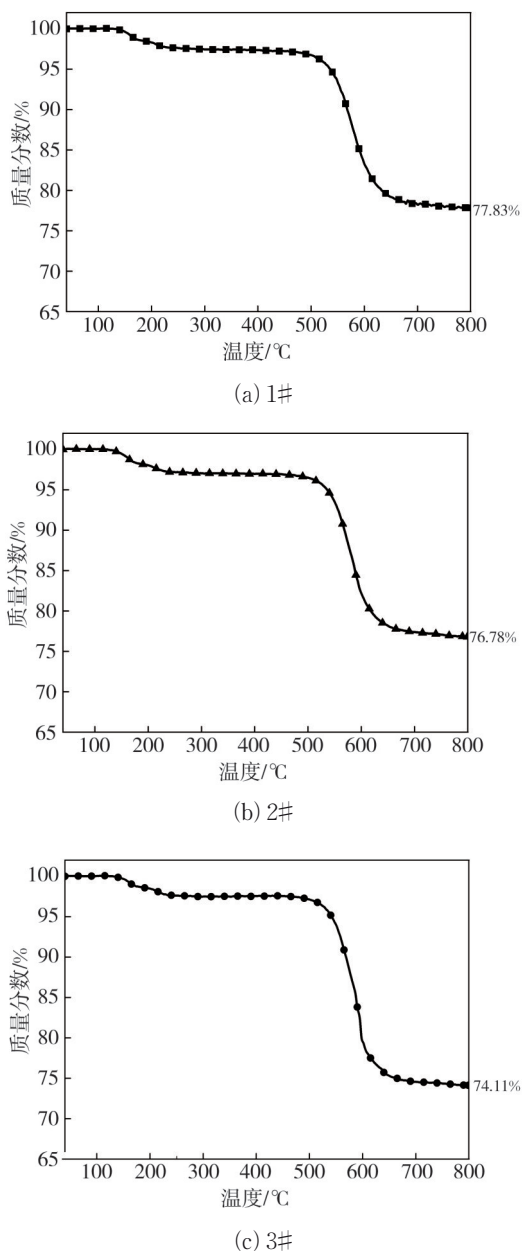


图 11 不同批次产物 $T_7$ -Ph-POSS在氮气氛下的热重曲线

Fig. 11 Thermogravimetric curves of different batches of  $T_7$ -Ph-POSS in nitrogen atmosphere

表 2 不同批次产物 $T_7$ -Ph-POSS产品的热重数据

Tab. 2 Thermogravimetric data of different batches of  $T_7$ -Ph-POSS products

批次	初始分解温度/°C	最大失重速率温度/°C	800 °C残炭量(质量分数)/%
1#	536.1	578.9	77.83
2#	535.9	568.4	76.78
3#	541.7	596.2	74.11

### 3 结 论

1) 本文通过大量小剂量的探索实验得到了制备 $T_7$ -Ph-POSS的最佳工艺条件: 1 mol/L的浓盐酸、 $H_2O$ 和混合均匀的Li-Ph-POSS-acetone/丙酮/甲醇混合液(第一步反应后所得带有溶剂的混合液)的体积比为1:1:1,且添加顺序依次为 $H_2O$ 、1 mol/L的浓盐酸和混合均匀的Li-Ph-POSS-acetone/丙酮/甲醇混合液,顺序改变则容易发生交联,最终产物呈现凝胶状态。

2) 采用以上获得的最佳 $T_7$ -Ph-POSS制备工艺条件后,等比例放大并调控相应原料的搅拌和滴加速率可成功放大至千克级。经过多次重复实验证明放大工艺条件稳定,所得产物的生产周期短,产率较高,适合工业化生产。

#### 参考文献:

- [1] 叶新明, 杨荣杰, 张文超, 等. 多面体硅倍半氧烷锂盐在环氧树脂中的纳米分散与力学增强效应[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 73-80.  
YE Xinming, YANG Rongjie, ZHANG Wenchao, et al. Nano-dispersion and mechanical reinforcement effect of polyhedral silsesquioxane lithium salt in epoxy resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37(1): 73-80. (in Chinese)
- [2] LAIK S, GALY J, GÉRARD J F, et al. Fire behaviour and morphology of epoxy matrices designed for composite materials processed by infusion[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 127: 44-55.
- [3] YE X, LI J, ZHANG W, et al. Fabrication of eco-friendly and multifunctional sodium-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and its flame retardancy on epoxy resin[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 191: 107961.
- [4] 赵春宝, 汪信, 杨绪杰. 七苯基倍半硅氧烷三硅醇改性双马来酰亚胺纳米复合材料[J]. 化工新型材料, 2011, 39(8): 36-38.  
ZHAO Chunbao, WANG Xin, YANG Xujie. Bismaleimide modified by heptameric phenyl silsesquioxane trisilanol nanocomposites [J]. New Chemical Materials, 2011, 39(8): 36-38. (in Chinese)
- [5] 孔国强, 于秋兵, 李莹, 等. 硅醇基POSS改性有机硅树脂的热性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2): 98-101.  
KONG Guoqiang, YU Qiubing, LI Ying, et al. Thermal properties of silicone resin modified by silanol

- based POSS [J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(2): 98-101. (in Chinese)
- [6] WU Q, ZHANG C, LIANG R, et al. Combustion and thermal properties of epoxy/phenyltrisilanol polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 100(3): 1009-1015.
- [7] FINA A, ABBENHUIS H C L, TABUANI D, et al. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(10): 2275-2281.
- [8] 薛裕华. POSS基聚合物纳米杂化材料的制备表征及性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [9] YE X, FENG Y, TIAN P, et al. Engineering two nitrogen-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (N-POSSs) to enhance the fire safety of epoxy resin endowed with superior thermal stability[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 200: 109946.
- [10] YE X, MENG X, HAN Z, et al. Designing Fe-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane to endow superior mechanical and flame-retardant performances of polyamide 1010 [J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 233: 109894.
- [11] 孙之彦. 多面体低聚倍半硅氧烷改性用于柔性电子器件的聚酰亚胺薄膜的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
- [12] WANG H, HANG G, HU J, et al. Organic-inorganic polyimides with POSS cages in the main chains: an impact of POSS R groups on morphologies and properties [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(6): 4274-4287.
- [13] BUKOWCZAN A, RAFTOPOULOS K N, CZAJKOWSKI M, et al. Liquid crystalline polyurethanes modified by trisilanolisobutyl-POSS [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 348: 118069.
- [14] YAN Y Z, CHEN K, MOON H R, et al. Flexible and hydrophobic polyimide/MXene-POSS nanocomposite films for electromagnetic interference shielding [J]. *European Polymer Journal*, 2024, 202: 112655.
- [15] 徐伟华, 郑宇, 沈向阳, 等. 不同POSS对磷-硅协同阻燃环氧树脂性能的影响[J]. *中国塑料*, 2022, 36(4): 115-120.
- XU Weihua, ZHENG Yu, SHEN Xiangyang, et al. Effects of different POSS on properties of phosphorus-silicon synergistic flame retardant epoxy resin [J]. *China Plastics*, 2022, 36(4): 115-120. (in Chinese)
- [16] AKBASAK T, KODAL M, MERT O, et al. Novel and eco-friendly hydrophobic treatment of cotton and polyester fabrics based-on octavinyl and aminopropylisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes (OL-POSS and AM-POSS) [J]. *Polymer*, 2023, 268: 125723.
- [17] LYU B, KOU M, GAO D, et al. Flame retardancy of carboxylated polyhedral oligosilsesquioxane modified layered double hydroxide in the process of leather fatliquoring [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(27): e52468.
- [18] WANG J, ZHOU D L, LIN X, et al. Preparation of Low-k Poly (dicyclopentadiene) nanocomposites with excellent comprehensive properties by adding larger POSS [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135737.
- [19] 杨荣杰, 张文超. 多面体硅倍半氧烷合成与表征 [M]. 北京: 科学出版社, 2021.
- [20] 张文红, 王嘉骏, 薛裕华, 等. 不完全缩合七苯基三羟基 POSS 的合成及表征 [J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(1): 106-111.
- ZHANG Wenhong, WANG Jiajun, XUE Yuhua, et al. Synthesis and characterization of incompletely condensed heptaphenyltrisilanol-POSS [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, 24(1): 106-111. (in Chinese)
- [21] YE M, WU Y, ZHANG W, et al. Synthesis of incompletely caged silsesquioxane (T<sub>7</sub>-POSS) compounds via a versatile three-step approach [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(7): 4277-4294.