

含 POSS 聚合物的制备与性能研究进展

曾碧榕, 杨仓杰, 许一婷, 罗伟昂, 戴李宗

(厦门大学材料学院, 福建省防火阻燃材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 多面体齐聚倍半硅氧烷(POSS)具有特殊的笼状结构,可从纳米尺度上起到对聚合物的改性作用。通过不同的方法将 POSS 分子引入到聚合物体系中去,以改善聚合物性能是聚合物改性的重要手段之一。文中从聚合方式上对含 POSS 聚合物的制备进行介绍,包括传统自由基聚合、活性聚合、缩聚聚合和开环聚合,并对合成的含 POSS 有机/无机聚合物的性能进行相关介绍。

关键词: 多面体齐聚倍半硅氧烷; 有机/无机杂化聚合物; 聚合方式; 进展

中图分类号: TQ324.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2012)06-0180-06

有机/无机复合材料通过将有机高分子材料和无机材料进行组合实现材料在性能上的优势互补。无机组分若在纳米尺度上均匀分布,可进一步优化有机和无机组分之间的相互作用,使材料性能得到有效提高。多面体齐聚倍半硅氧烷(简称 POSS)的分子通式为 $(R_2SiO_{1.5})_n$, 介于二氧化硅 SiO_2 和聚硅氧烷 $(R_2SiO)_n$ 之间,结构如图 1 所示。典型 POSS 单体具有笼状立方体结构,以无机硅氧为骨架,八个角为有机基团,本身即是有机无机杂化分子。过去几十年来,POSS 的化学研究呈现飞跃式发展态势,已开发出许多新的合成方法和新的化合物^[1,2]。POSS 作为纳米尺度上的增强剂,仅仅引入少量即可使材料的许多性能得以显著提高^[3]。近年来,对含 POSS 高分子复合材料的合成及结构与性能的研究是国际高分子科学研究领域中最活跃的课题之一^[4]。本课题组以及法国 INSA de LYON 的合作者对含 POSS 聚合物及嵌段共聚物的可控聚合和微相分离构筑有序纳米结构开展了一些创新研究,先后承担了欧盟框架合作项目(HPRN-CT-2002-00306, NBB-HYBRIDS)和国家自然科学基金项目,取得了一些有意义的研究成果^[5~7]。

通常,根据 POSS 单体中所含的功能性基团种类的不同,POSS 分子可以作为侧链、主链、端基或交联点并入到高分子结构中,其聚合物的存在形态对应混合型、悬挂型、交联型和主链型等,见图 2 所示。

在制备含 POSS 聚合物过程中,实现聚合物体系中 POSS 分子引入方法有很多^[8],比如根据 POSS 分子有机基团中反应性官能团的数目,可以将含 POSS 的单体直接以共聚、接枝、交联的方式嵌入高分子骨架中,从而制备出含 POSS 的高分子。本文将从聚合方式上对具有不同结构的含 POSS 聚合物的制备进行综述,分为传统自由基聚合、活性聚合、缩聚聚合和开环聚合,并对合成的含 POSS 有机/无机聚合物的性能进行相关介绍。

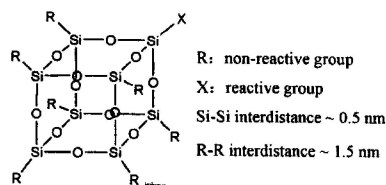


Fig. 1 Structure of Completely Condensed Silsesquioxanes

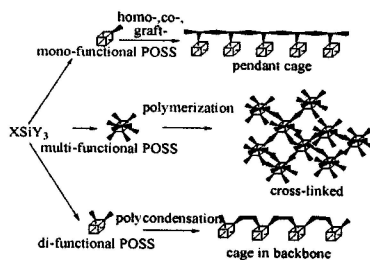


Fig. 2 Polymer Architectures Available from POSS Monomers

1 传统自由基聚合

收稿日期: 2011-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50903066, 51103122); 福建省科技创新平台建设基金(2009J1009); 福建省自然科学基金(2010J01306, 2011J05137); 福建省科技重点资助项目(2010H6021)

通讯联系人: 戴李宗, 主要从事高分子化学与物理研究, E-mail: lzai@xmu.edu.cn

Lichtenhan 和 Haddad 以 AIBN 为引发剂, 以甲基丙烯酸酯-环己基/环戊基 POSS 和苯乙烯-环己基/环戊基 POSS 为单体制备聚合物。1995 年 Lichtenhan^[9] 研究发现, 由甲基丙烯酸酯-环己基 POSS 单体合成的均聚物具有比由甲基丙烯酸酯-环戊基 POSS 单体合成的均聚物更好的溶解性, 且其均聚物和共聚物都是无定型聚合物。甲基丙烯酸酯-环己基 POSS 均聚物和甲基丙烯酸酯-环戊基 POSS 均聚物在 0 °C~400 °C 范围内均未观察到明显的玻璃化转变现象, 这表明由于 POSS 作为侧链被引入到聚合物中, 阻碍了链段的运动, 使材料变得非常刚性。含 POSS 均聚物和共聚物的热分解温度比聚甲基丙烯酸甲酯的热分解温度高出近 200 °C, 热稳定性良好。次年他们^[10] 合成出苯乙烯-POSS 均聚物以及苯乙烯-POSS 单体与 4-甲基苯乙烯的共聚物。研究发现, 当 POSS 含量约为 1% 物质的量分数时, 苯乙烯-环己基 POSS 单体和苯乙烯-环戊基 POSS 单体与 4-甲基苯乙烯的共聚物的玻璃化转变温度和热降解温度都略低于聚 4-甲基苯乙烯。随 POSS 含量增多, 共聚物的玻璃化转变温度和热降解温度相比纯聚 4-甲基苯乙烯显著提高。之后, 他们又合成了苯乙烯-异丁基 POSS 和苯乙烯-苯基 POSS 分子^[11]。苯乙烯-异丁基 POSS 单体通过自由基聚合反应生成玻璃化温度提高的聚合物, 而苯乙烯-苯基 POSS 单体由于与苯乙烯单体之间的不相容性, 使得自由基聚合反应无法进行。由此可见, POSS 笼形分子上取代基的不同将对本体聚合物的性质有所影响, 而且也会引起聚合物微结构的差别。

为了从理论上获得相关解释, Jocelyne 等通过分子动力学模拟, 对 POSS 作为侧基引入而对聚甲基丙烯酸酯主链产生的影响进行了深入研究^[12]。发现随异丁基 POSS 含量增加, 聚合物玻璃化转变温度提高; 随环己基 POSS 含量增加, 玻璃化转变温度降低, 这与实验结果非常吻合。模拟结果还显示由于非极性 POSS 分子体积效应削弱了相邻高分子间的相互作用, 同时 POSS 在体系中的运动性极差, 作为侧基的 POSS 可以看作是连接在高分子上的锚定点, 为此, 含 POSS 聚合物的内聚能相比聚甲基丙烯酸酯有所降低。他们还通过自由基聚合成功制备了 POSS-二甲基丙烯酸酯的交联网络材料^[13], 通过单官能团的异丁基 POSS 或单官能团的环己基 POSS 作为悬挂基团, 多官能团的 POSS 作为交联点, 将 POSS 分子引入到高分子体系中。POSS 作为侧基时, POSS 单体因分子间相互作用而趋于聚集, 并经有序排列而结晶, 获得的 POSS 聚合物的动态力学性能与纯基体材料的动态力

学性能几乎相近。而多官能团的 POSS 分子与二甲基丙烯酸酯的相容性远远好于单官能团 POSS 分子, 在体系中的分散也相对较好, 因此高分子体系中多官能团 POSS 分子不会互相聚集, 没有观察到相应的微相分离现象。动态热机械分析结果显示, 随着多官能团 POSS 含量的增加, 其橡胶态模量不断提高, 玻璃化转变温度保持不变。

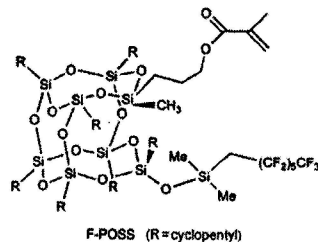


Fig. 3 F-POSS Methacrylate Monomer

氟原子具有高电负性和较小的原子半径, C-F 键具有较大的键能, 若设计在含 POSS 聚合物体系中引入氟原子, 则聚合物的物理化学性能有望得到进一步改善。Dai 等^[7] 合成出含氟的甲基丙烯酸酯 POSS 单体(见 Fig. 3), 随后通过自由基聚合反应制备出甲基丙烯酸酯-氟化 POSS 的共聚物, 并利用流延法制备了 F-POSS/PMMA 薄膜。通过透射电镜表征观察到共聚物薄膜中发生了微相分离, 即含氟 POSS 趋向于形成纳米结构的分散相, 且其尺寸大小有 20 nm~50 nm。这种纳米微结构的形成是由含氟 POSS 通过多氟官能团的强相互作用以及纳米尺寸效应自组装而成。热重分析表明, 当聚甲基丙烯酸酯链中引入含氟 POSS 组分的含量小于 3% 时, F-POSS/PMMA 共聚物的热分解性能没有太大变化。而当含氟 POSS 组分大于 3% 时, F-POSS/PMMA 共聚物的热稳定性显著提高。此外, 研究发现, 只要引入少量的含氟 POSS, 共聚物的表面自由能即可降低。F-POSS 均聚物的疏水性能接近氟材料 PVDF 或 PTFE, 因此甲基丙烯酸酯-氟化 POSS 的共聚物可用做防水复合纳米涂层材料。

2 活性聚合

活性自由基聚合包括原子转移自由基聚合 ATRP 和可逆断裂加成链转移自由基聚合 RAFT 等。ATRP 是目前为止最具工业化应用前景的“活性”/可控自由基聚合之一。Pyun 和 Matyjaszewski 等^[14] 以 4-甲基苯-2-溴正丁酸为引发剂, 以甲基丙烯酸酯-环戊基 POSS 为单体, 通过 ATRP 聚合得到均聚物 p(MA-POSS)、ABA 型三嵌段共聚物 p[(MA-POSS)-b-(BA)-

b-(MA-POSS)] 以及星形聚合物 p[MA-(MA-POSS)]。TEM 表征^[15]发现当 p(MA-POSS) 嵌段与 pBA 嵌段物质的量比例较小, 例如三嵌段聚合度分别是 6/481/6 时, ABA 型三嵌段共聚物没有观察到微相分离区域; 而当三个嵌段的聚合度分别是 10/201/10 时, 微相分离区域则十分明显。由此可见, 通过调节 p(MA-POSS) 和 pBA 嵌段之间的相对比例和聚合度, 可以得到相分离的微结构, 其中柱状结构的 pBA 是均匀分散在 p(MA-POSS) 基体中。当温度介于 pBA 链段玻璃化转变温度和 p(MA-POSS) 相的软化温度点之间时, 微相分离结构的材料表现出很大的拉伸模量 ($> 2 \times 10^8$ Pa)。差示扫描量热法分析发现, p(MA-POSS) 链段所对应的玻璃化温度比 p(MA-POSS) 均聚物要高 25 °C, 这可能是由于含 POSS 嵌段共聚物形成的形貌结构限制了聚合物链段的运动, 从而提高了玻璃化转变温度。Ohno^[16]合成出两种 POSS 大分子引发剂, 分别带异丁基溴和磺酰氯, 并分别引发苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的聚合, 得到不同相对分子质量的蝌蚪形聚合物。有机/无机杂化聚合物的热降解温度和玻璃化转变温度均要比不含 POSS 的纯聚合物来得高。Koh^[17]将三氟丙基 POSS 封端的聚甲基丙烯酸甲酯与纯 PMMA 共混, 三氟丙基 POSS 封端的聚甲基丙烯酸甲酯优先在共混膜的表面富集, 并几乎完全覆盖了膜表面层。这种现象归因于三氟丙基 POSS 具有很低的表面自由能所致。Liu^[18]以八(γ-氯丙基) POSS 为引发剂, 合成以 POSS 为核的聚甲基丙烯酸甲酯星形聚合物。随着聚合反应时间不同, POSS/PMMA 复合材料相对分子质量分布不同。TGA 曲线表明随 POSS 组分含量增加, POSS/PMMA 复合物的热稳定性从 281 °C 升至 303 °C。Fei^[19]采用 POSS-Cl 为引发剂, 合成出两嵌段共聚物 POSS/PMMA-b-PS, XRD 分析表明 POSS 分子在 PMMA-b-PS 嵌段共聚物中实现单分散, 即一条分子链只含有一个 POSS 基。Hussain^[20]合成出双亲性二嵌段 p[(MA-POSS)-b-PEG] 和三嵌段的共聚物 p[(MA-POSS)-b-PEG-b-(MA-POSS)], 并且采用静态和动态光散射技术(SLS 和 DLS) 研究了其在溶液中的自组装行为。二嵌段和三嵌段胶束大小相差不大, 胶束的流体动力学半径随疏水端 p(MA-POSS) 链段聚合度的不同而变化。溶液中三嵌段聚合物胶束呈现花形结构。同时, 溶液中也观测到 p[(MA-POSS)-b-PEG(10K)-b-(MA-POSS)] 大的聚集体, 这可能是由于溶液中一些 PEG 嵌段相互缠结形成拓扑结构。当三嵌段共聚物的质量分数达到 8.8% 时, 溶液会形成凝胶。但是, 没有观察到二嵌段共聚物溶液发

生凝胶现象, 如果向二嵌段共聚物溶液中添加少量三嵌段共聚物, 同样溶液会发生凝胶化。

RAFT 聚合技术作为一种新的“活性”/可控聚合物方法, 已经成为当前“活性”/可控聚合的研究热点。Zhang^[21]首先合成了含 POSS 的 RAFT 链转移剂, 以异丙基丙烯酰胺(NIPAM) 为单体聚合得到蝌蚪形状的有机/无机杂化聚合物。动力学曲线表明, POSS-RAFT 是非常有效的链转移剂, 并且该聚合反应动力学符合一级反应。DSC 表征发现, 蝌蚪形的有机/无机杂化 PNIPAM 的玻璃化温度因为 POSS 分子的引入而有所提高。且蝌蚪形有机无机杂化 PNIPAM 核壳纳米结构微胶囊的尺寸均一。随着杂化 PNIPAM 分子量的增大, 胶囊粒径也随之增大。然而, 低分子量的蝌蚪形有机/无机杂化 PNIPAM 的胶囊具有比高分子量蝌蚪形有机/无机杂化 PNIPAM 更大和更紧密的中心核。Zhang^[22]等还采用含 POSS 链转移剂, 分别合成了蝌蚪形有机/无机复合 POSS-聚四丁基甲基丙烯酸酯和 POSS-聚苯乙烯, 前者通过三氟醋酸水解后在水中形成均匀分散、大小均一的胶束, 且具有 pH 敏感性; 而后者复合材料的热力学性能有所提高。

此外, Hirai 等^[23]通过阴离子聚合制备甲基丙烯酸丙酯 POSS 的均聚物 p(MA-POSS) 和 p[(MA-POSS)-b-MMA]、p[(MA-POSS)-b-PS] 嵌段共聚物, 且 MA-POSS 链段的聚合度可达到 30 以上, 这可能是阴离子链增长的低活化能所致。经热诱导处理后形成相分离的层状结构或柱形结构。进一步等离子体选择性刻蚀, 获得层间距和柱孔径仅 10 nm 的纳米微结构。

3 缩聚聚合

Laine^[24]等将八胺基苯基 POSS(OAPS-POSS) 与均苯四甲酸二酐(PMDA) 反应制得含 POSS 的聚酰亚胺。所得材料交联密度高, 脆性强。进一步采用 APS-POSS 与二苯醚四甲酸二酐(OPDA)/4,4'-二氨基二苯醚(ODA) 为原料, 反应制备出 POSS 含量不同的聚酰亚胺复合材料, 可用作高抗压材料^[25]。随着 POSS 含量增加, 复合材料热稳定性随之增加。当 POSS 含量大于 60% 物质的量分数时, 复合材料不会发生宏观松弛, 并且其热失重在 5% 时所对应的温度高于 570 °C, 压缩模量大约为 3.8 GPa。

Zheng 等^[26]采用 OAPS-POSS 经过缩合反应合成了含 POSS 的聚氨酯(PU) 交联网络。POSS 笼形分子对 PU 基体具有增强作用, 提高了聚氨酯的玻璃化转变温度, 其玻璃态储能模量比纯聚氨酯显著提高。他

们还^[27]采用八缩水甘油醚 POSS 和 4,4'-亚甲基双-2-氯苯胺(MOCA)作为 PU 预聚体的交联剂,制备交联的 PU。含 POSS 的 PU 复合材料的玻璃化转变温度以及热稳定性均得到提高。随着 POSS 含量增加,PU 的拉伸模量和拉伸强度也随之增加,断裂伸展率随之下降。

Leu 等^[28]合成出具有两个胺基的 POSS 分子,将其与 PMDA/ODA 反应合成了以 POSS 为侧链的聚酰亚胺复合材料。他们还合成出含苄基氯的 POSS 分子,利用苄基氯与带有砒羟基的可溶性聚酰亚胺反应,同样合成了以 POSS 为侧链的聚酰亚胺复合材料。此外,他们利用带有一个氨基的 POSS 分子,合成了 POSS 封端的聚酰亚胺。研究表明,由于 POSS 在基体中引入了纳米微孔,从而降低了含 POSS 聚酰亚胺的介电常数。

4 开环聚合

Zheng 和 Chang 等在 POSS 的聚己内酯 PCL 方面做了系列工作^[29,30]。Zheng 以八(γ-氯丙基)POSS 为引发剂^[31],合成相对分子质量不同的以 POSS 为核的八臂星形聚己内酯,并对其晶体结构以及等温行为进行了研究,结果发现引入 POSS 没有改变聚己内酯的晶体结构,随着 POSS 含量增加,PCL 的平衡熔点和晶体生长速率增加,表面折叠自由能降低。Zheng 等还以羟丙基三氟丙基 POSS 为引发剂^[29],通过丙交酯的开环聚合,合成了三氟丙基 POSS 封端的聚己内酯。随后,三氟丙基 POSS 封端的聚己内酯加入到环氧树脂中制备出含 POSS 有机/无机复合材料。AFM 图显示该杂化材料产生纳米尺度微相分离。从环氧固化反应前后 PCL 高分子链和 POSS 笼的混溶性来看,热固性体系中纳米结构的形成机制是自组装。XPS 和表面接触角测试显示,POSS 笼形分子在材料表面形成富集,降低了复合材料表面自由能,从而提高了材料表面的疏水性能。

Lee 和 Jeong^[32]通过 L-乳酸与 3-羟丙基异丁基 POSS 开环聚合反应合成了一系列含 POSS 的聚乳酸 POSS-PLAs。XRD 证实 POSS-PLAs 杂化聚合物中 POSS 分散良好,没有出现结晶的有序聚集。POSS-PLAs(POSS 的物质的量分数为 0.50)与纯 PLAs 共聚物通过溶液共混制备 POSS-PLAs 组分含量不同的 PLAs/POSS-PLAs 纳米复合材料,其中 POSS-PLAs 在纯 PLA 基体中分散良好。与纯 PLA 相比,PLAs/POSS-PLAs(POSS-PLAs 组分含量约 1%~20%)的热性能和热氧化降解性能大大提高。由于 POSS 分子

对 PLAs 链段的结晶起到成核作用,从而促进了结晶的进行。随着 POSS-PLAs 组分含量的增加,PLA/POSS-PLAs 的结晶速率变得更快,结晶度变得更高。

自从 2005 年诺贝尔化学奖获得者成功实现了烯烃复分解有机合成反应后,开环烯烃复分解聚合和非环二烯复分解聚合也成了高分子领域聚合的有效手段。Xu 等^[33]由降冰片烯基 POSS(NBE-POSS)和降冰片烯二甲酸二(三甲基)硅烷酯(NBETMS)开环聚合得到聚降冰片烯 POSS-聚降冰片烯二甲酸二(三甲基)硅烷酯嵌段共聚物(PNBETMS-*b*-PNBEPOSS),并水解 PNBETMS 后得到聚降冰片烯 POSS-聚降冰片烯二甲酸嵌段共聚物,产物的相对分子量分布较窄,且可控性较好。

总之,利用 POSS 分子来控制聚合物材料的结构和性能是一种行之有效的手段,通过各种聚合方式制备含 POSS 有机/无机复合材料的研究已经取得了很大进展。随着研究的深入,POSS 在功能性高分子领域的应用将越来越广泛,新型高效的聚合方法也必将得到更大的发展。

参考文献:

- [1] 田丰,刘长军,高万玉,等.分子内杂化纳米结构体多面体低聚倍半硅氧烷研究进展[J].高分子材料科学与工程,2007,23(4):24-28.
Tian F, Liu C J, Gao W Y, *et al.* Developments of hybrid organic/inorganic nanostructure polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2007, 23(4): 24-28.
- [2] 何辉,袁锴,葛仁杰,等.笼型倍半硅氧烷 POSS 的合成及应用进展.高分子材料科学与工程,2008,24(4):5-9.
He H, Xi K, Ge R J, *et al.* Research progress on synthesis and application of polyhedral oligomer silsesquioxane [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(4): 5-9.
- [3] Phillips S H, Haddad T S, Tomczak S J. Developments in nanoscience: polyhedral silsesquioxane (POSS)-polymers oligomeric [J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2004, 8: 21-29.
- [4] 董建华.高分子科学前沿与进展 II[M].1st ed.北京:科学出版社,2009.
- [5] Xu Y, Ma Y, Deng Y. Morphology and thermal properties of organic inorganic hybrid material involving monofunctional anhydride POSS and epoxy resin[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 125: 174-183.
- [6] 邓远名,陈江枫,马莹莹,等. POSS 基共聚物/环氧杂化材料的合成与表征[J].材料科学与工艺,2008,16:112-116.
Deng Y M, Chen J F, Ma Y Y, *et al.* Synthesis and characterization of poss-based copolymer with epoxy[J]. Materials Science and Technology, 2008, 16: 112-116.
- [7] Dai L Z, Yang C J, Xu Y T, *et al.* Preparation of novel methyl methacrylate/fluorinated silsesquioxane copolymer film with low sur-

- face energy[J]. *Science China-Chemistry*, 2010, 53: 2009-2005.
- [8] 王冠海, 张黎明, 何富安, 等. 含多面低聚倍半硅氧烷新型杂化聚合物的合成[J]. *化学进展*, 2006, 18: 453-458.
Wang G H, Zhang L M, He F A, *et al.* The synthesis of novel hybrid polymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18: 453-458.
- [9] Lichtenhan J D, Otonari Y A, Carr M J. Linear hybrid polymer building blocks: methacrylate-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers and polymers[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 8435-8437.
- [10] Haddad T S, Lichtenhan J D. Hybrid organic/inorganic thermoplastics: styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers[J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 7302-7304.
- [11] Haddad T S, Viers B D, Phillips S H. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-styrene macromers[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2001, 11: 155-164.
- [12] Bizet S, Galy J, Gerard J F. Molecular dynamics simulation of organic-inorganic copolymers based on methacryl-POSS and methyl methacrylate[J]. *Polymer*, 2006, 47: 8219-8227.
- [13] Bizet S, Galy J, Gerard J F. Structure-property relationships in organic-inorganic nanomaterials based on methacryl-POSS and dimethacrylate networks[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 2574-2583.
- [14] Pyun J, Xia J H, Matyjaszewski K. Organic-inorganic hybrid materials from polysiloxanes and polysilsesquioxanes using controlled/living radical polymerization[M]// Clarson S J, Fitzgerald J J, Owen M J, *et al.* ACS Symposium Series: Synthesis and Properties of Silicones and Silicone Modified Materials. Oxford: Oxford University Press, 2003: 273-284.
- [15] Pyun J, Matyjaszewski K, Wu J, *et al.* ABA triblock copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane pendant groups: synthesis and unique properties[J]. *Polymer*, 2003, 44: 2739-2750.
- [16] Ohno K, Sugiyama S, Koh K, *et al.* Living radical polymerization by polyhedral oligomeric silsesquioxane-holding initiators: precision synthesis of tadpole-shaped organic/inorganic hybrid polymers[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 8517-8522.
- [17] Koh K, Sugiyama S, Morinaga T, *et al.* Precision synthesis of a fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane-terminated polymer and surface characterization of its blend film with poly(methyl methacrylate)[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 1264-1270.
- [18] 刘磊, 王文平, 揭晓晓, 等. 星型 POSS/PMMA 复合材料的 ATRP 合成及其热性能研究[J]. *高分子学报*, 2010, (1): 10-14.
Liu L, Wang W P, Jie X X, *et al.* Atom transfer radical polymerization and thermal properties of a star-shaped POSS/PMMA composite. *Acta Polymerica Sinica*, 2010, (1): 10-14.
- [19] Fei M, Jin B K, Wang W P, *et al.* Synthesis and characterization of AB block copolymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Journal of Polymer Research*, 2010, 17: 19-23.
- [20] Hussain H, Tan B H, Seah G L, *et al.* Micelle formation and gelation of PEG-P(MA-POSS) amphiphilic block copolymers via associative hydrophobic effects[J]. *Langmuir*, 2010, 26: 11763-11773.
- [21] Zhang W A, Liu L, Zhuang X D, *et al.* Synthesis and self-assembly of tadpole-shaped organic/inorganic hybrid poly(N-isopropylacrylamide) containing polyhedral oligomeric silsesquioxane via RAFT polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46: 7049-7061.
- [22] Zhang W A, Fang B, Walther A, *et al.* Synthesis via RAFT polymerization of tadpole-shaped organic/inorganic hybrid poly(acrylic acid) containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and their self-assembly in water[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 2563-2569.
- [23] Hirai T, Leolukman M, Jin S, *et al.* Hierarchical self-assembled structures from POSS-containing block copolymers synthesized by living anionic polymerization[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 8835-8843.
- [24] Tamaki R, Choi J W, Laine R M. A polyimide nanocomposite from octa(aminophenyl) silsesquioxane[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15: 793-797.
- [25] Choi J W, Tamaki R, Kim S G, *et al.* Organic/inorganic imide nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15: 3365-3375.
- [26] Liu H Z, Zheng S X, Nie K M. Morphology and thermomechanical properties of organic-inorganic hybrid composites involving epoxy resin and an incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 5088-5097.
- [27] Liu Y H, Ni Y, Zheng S X. Polyurethane networks modified with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207: 1842-1851.
- [28] Leu C M, Chang Y T, Wei K H. Synthesis and dielectric properties of polyimide-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites via POSS-diamine[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 9122-9127.
- [29] Zeng K, Wang L, Zheng S. Self-assembly behavior of hepta(3, 3, 3-trifluoropropyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane-capped poly(ϵ -caprolactone) in epoxy resin: Nanostructures and surface properties[J]. *Polymer*, 2009, 50: 685-695.
- [30] Ni Y, Zheng S. Nanostructured thermosets from epoxy resin and an organic-inorganic amphiphile[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 7009-7018.
- [31] Liu Y, Yang X, Zhang W, *et al.* Star-shaped poly(ϵ -caprolactone) with polyhedral oligomeric silsesquioxane core[J]. *Polymer*, 2006, 47: 6814-6825.
- [32] Lee J, Jeong Y. Preparation and characterization of nanocomposites based on polylactides tethered with polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *J. Appl. Poly. Sci.*, 2010, 115: 1039-1046.
- [33] Xu W, Chung C, Kwon Y. Synthesis of novel block copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) pendant groups via ring-opening metathesis polymerization (ROMP)[J]. *Polymer*, 2007, 48: 6286-6293.

Polymerization Process and Performances of Polymer Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes

Birong Zeng, Cangjie Yang, Yiting Xu, Wei'ang Luo, Lizong Dai
(College of Materials, Fujian Key Laboratory of Anti-Fire and Resistant Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: In the last decade, polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as an organic-inorganic hybrid nanophase material has got an increasing attention. As a special kind of modification agent with a cage-like structure, it can improve the properties of polymers greatly from a nano scale. So far, POSS could be easily introduced into the polymer system via different methods, such as copolymerization, grafting polymerization, cross-linking and so on. This review focused on the preparation process of POSS-containing polymers via copolymerization, which includes free radical polymerization, living polymerization, condensation polymerization and ring opening polymerization etc. Besides, the properties of POSS-containing polymers were discussed in this article.

Keywords: POSS; organic/ inorganic hybrid material; polymerization; progress

(上接第 179 页。continued from p. 179)

The Numerical Analysis of Die Swell and Recoverable Elastic Strain in Polymer Coextrusion Process

Min Zhang^{1,2}, Chuanzhen Huang^{1,2}, Sheng Sun³, Yuxi Jia³, Tianjiang Liang¹
(1. School of Mechanical Engineering, Shandong University; 2. Ministry of Education Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture, Shandong University; 3. School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

ABSTRACT: The three-dimensional numerical simulation model including the die swell zone of two polymer melts flowing through the rectangle path was founded. The coextrusion process with die swell was simulated used the finite element method. The velocity, pressure and stress field of the fluids were got. Based on the finite element simulation data, the die swell rate and recoverable elastic strain were calculated. The die swell process and the change of recoverable elastic strain were studied. It is found the coextrusion interface would be changed during the extrusion swell process. Due to the difference of material characteristic of the two polymers, the end section shape of coextrusion is dissymmetric drum. The simulation results show that the die swell rate differs in different direction. The extreme value of recoverable elastic strain occur close to the coextrusion interface. It is feasible to forecast the defect by calculating recoverable elastic strain using numerical method.

Keywords: polymer; coextrusion; die swell; recoverable elastic strain; finite element method