

# 二元胺 POSS 的合成及其对聚酰亚胺材料的改性研究

雷星锋, 张秋禹, 孙九立, 张宝亮, 陈少杰, 范新龙, 厉向杰

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

**摘要:**以 PTES 和 APS 为硅源,在 TEAOH 的催化作用下采用水解共缩合法合成了二元胺 POSS,经 FTIR、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>29</sup>Si-NMR 测试表明,产物具有设计的理想结构。将合成的二元胺 POSS 与 ODA 一并与 PMDA 反应得到二元胺 POSS 修饰的聚酰胺酸,经热酰亚胺化后得到了一系列不同二元胺 POSS 含量的聚酰亚胺杂化薄膜。利用 TGA、微机控制拉力试验机、等离子体原子氧产生装置分别对杂化薄膜的热性能、力学性能、抗原子氧侵蚀性能进行了研究。结果表明,杂化薄膜耐热性良好,但力学性能有所降低,当二元胺 POSS 的摩尔百分含量达到 7% 时,杂化薄膜的抗原子氧性能提高了将近 4 倍。

**关键词:** APS; PTES; 二元胺 POSS; 水解共缩合; 聚酰亚胺; 抗原子氧

**doi:**10.3969/j.issn.1005-5053.2013.1.011

**中图分类号:** TB324; TB332; TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2013)01-0061-07

随着科学技术的迅速发展,各国都在努力拓展自己的太空领域。空间技术的发展对材料提出越来越多的要求。航天器要在低地球轨道(LEO)这种高原子氧含量的环境下进行作业而保证不被损坏,就必须具有优异的抗原子氧性能。聚酰亚胺以其优异的热性能、机械性能、耐溶剂性能和介电性能已经成为航天事业中的一类重要材料,但原子氧的侵蚀使未经改性的聚酰亚胺材料使用寿命显著降低,因此采用各种方法提高聚酰亚胺的抗原子氧性能成为了各国学者研究的焦点。

近几年,一种多面体低聚倍半硅氧烷(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes 简称“POSS”)在提高材料的抗原子氧性能方面备受关注。POSS 在改善聚合物的吸水性<sup>[1]</sup>、耐热性<sup>[2]</sup>、粘弹性<sup>[3]</sup>、热氧稳定性<sup>[4]</sup>以及介电性能<sup>[5]</sup>、机械性能<sup>[6]</sup>、抗原子氧性能<sup>[7]</sup>、发光性能<sup>[2]</sup>等方面具有潜在的应用价值。POSS 具有形如(RSiO<sub>1.5</sub>)<sub>n</sub>(其中 n = 6, 8, 10,

12 等偶数)的结构式,骨架部分由 Si—O—Si 组成,R 基团可以是氢原子、烷基、芳基等惰性基团<sup>[8-10]</sup>或氨基、氯丙基、乙烯基、硫丙基、环氧基等活性基团<sup>[11-15]</sup>,因此 POSS 兼有无机纳米粒子以及有机化合物的性质。POSS 分子上连接的有机基团使其与聚合物及有机单体在分子尺寸上具有很好的相容性,同时活性基团可使 POSS 单体通过自由基聚合<sup>[16]</sup>、可控活性聚合<sup>[17]</sup>、开环易位聚合<sup>[18]</sup>、缩聚<sup>[5]</sup>、配位聚合<sup>[19]</sup>、硅氢加成<sup>[8]</sup>、点击化学<sup>[12]</sup>等反应接枝到聚合物中去,从而实现对聚合物的改性。

本工作采用水解共缩合法合成了双氨基八聚六面体笼型倍半硅氧烷—二元胺 POSS,并将二元胺 POSS 用于聚酰亚胺材料的改性,制备了一系列不同二元胺 POSS 含量的聚酰亚胺杂化薄膜。性能研究表明,杂化薄膜力学性能有所降低,但仍呈现出良好的耐热性,当二元胺 POSS 的加入量为 7% 时,杂化薄膜抗原子氧侵蚀性能提高了将近 4 倍。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

苯基三乙氧基硅烷(PTES),分析纯;γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS),分析纯;无水乙醇,分析纯;甲醇,分析纯;四氢呋喃,分析纯;四乙基氢氧化铵(TEAOH),25%水溶液;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),经 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥后蒸馏提纯;均苯四甲酸二

收稿日期:2012-02-21;修订日期:2012-03-27

基金项目:国家自然科学基金(批准号:51173146)、航空基金重点项目(CASC201106)、西北工业大学基础研究基金(JC20120248)、西北工业大学研究生创业种子基金(Z2013163)资助。

作者简介:雷星锋(1988—),男,博士研究生,主要从事有机-无机杂化材料制备及聚酰亚胺的改性研究,(E-mail)xfleino-bel@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者:张秋禹,女,教育部“长江学者”特聘教授,(E-mail)qy Zhang@nwpu.edu.cn。

酐(PMDA),升华提纯;4,4'-二氨基二苯醚(ODA),真空干燥提纯;实验用水均由艾科浦公司 AJY-2002-U 型超纯水机制取。

## 1.2 实验仪器与工作条件

二元胺 POSS 及其热失重产物 FTIR 图谱采用 BRUCKER TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪测定,利用该设备的 ATR 附件对薄膜直接进行红外测试;<sup>1</sup>H-NMR 与<sup>13</sup>C-NMR 采用 Bruker AVANCE 300MHz 型超导傅里叶数字化核磁共振仪,<sup>29</sup>Si-NMR 采用 Varian INVOA-600 型核磁共振仪,均以 DMSO 为溶剂;TGA 测试用 TA2100 热失重分析仪,氮气氛围,25~850℃(二元胺 POSS),25~900℃(杂化薄膜),升温速率 10.0℃/min;薄膜抗原子氧性能采用型号为 ECRAB-200 的等离子体原子氧产

生装置测定(原子氧暴露时间为 5 h,AO 累积通量为  $8.58 \times 10^{19}$  atom/cm<sup>2</sup>);力学性能采用型号为 CMT-8502 的微机控制电子拉力试验机测定,执行标准:GB/T 1040—1992,加载速率 5 mm/min,室温环境。

## 1.3 二元胺 POSS 的合成

依次往 500 mL 的三口烧瓶中加入 211 mL 乙醇,9 mL 水和一定量催化剂 TEAOH,磁力搅拌。将 5.48 mL APS 与 13.23 mL PTES 的混合液逐滴加入反应体系,加热回流 48 h 后得到均一透明溶液。挥发掉大部分溶剂,得到石灰乳状产物,用四氢呋喃与甲醇的混合液洗涤产物三次,蒸馏水洗涤多次,离心,冷冻干燥,得到白色固体粉末 4.66 g,产率 46.83%。其合成路径如图 1 所示。

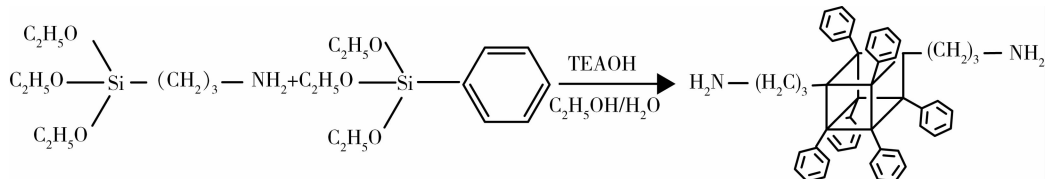


图 1 二元胺 POSS 的合成路线

Fig. 1 The synthesis route of POSS-diamine

## 1.4 不同二元胺 POSS 含量杂化薄膜的制备

### 1.4.1 聚酰胺酸共聚物的制备

往 150 mL 烧杯中加入 44 g 无水 DMAc,磁力搅拌 30 min,氮气氛围。准确称取摩尔百分含量分别为 0%,1%,3%,5%,7% 的二元胺 POSS(摩尔百分含量表示二元胺 POSS 在二胺中所占的摩尔比重)与一定质量的 ODA,快速加入烧杯中,待二胺完全溶解后,称取与二胺等摩尔比的二酐 PMDA(0.01 mol,2.1812 g),分三次加入。维持反应条件不变,继续搅拌 12 h,得到不同二元胺 POSS 含量、具有一定粘度、黄绿色、均一的聚酰胺酸溶液。密封、冷藏,用于后续成膜。

### 1.4.2 杂化薄膜的制备

将二元胺 POSS 含量分别为 0%,1%,3%,5%,7% 的聚酰胺酸溶液均匀涂覆于干净的玻璃板上,并在 80℃ 下挥发掉表面溶剂,待薄膜表面近乎凝固时,将玻璃板放置于高温烘箱中进行酰亚胺化(实验采用热亚胺化,90 min 从常温升至 360℃ 并保温一小时,之后缓慢冷却至室温附近)。取出玻璃板,在热水中浸泡后取下薄膜,烘干,密封保存,得到棕黄色、透明的聚酰亚胺薄膜样品 PI<sub>0</sub>,PI<sub>1</sub>,PI<sub>3</sub>,PI<sub>5</sub>,PI<sub>7</sub>。(PI<sub>x</sub> 表示二元胺 POSS 在二胺单体中所占的摩尔百分含量为 x% 的薄膜试样)。杂化薄膜的合成

路线如图 2 所示:

## 2 结果与讨论

### 2.1 二元胺 POSS 的结构与性能

#### 2.1.1 二元胺 POSS 的红外分析

图 3 中 1130 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于笼型结构中 Si—O—Si 的特征吸收峰,该峰较尖锐,强度较大,因而笼型结构产物较多<sup>[20-22]</sup>。1050 cm<sup>-1</sup> 处仍有较微弱的吸收峰,表明产物中仍有少量线性或网状结构的副产物<sup>[20]</sup>。产物在 3300~3500 cm<sup>-1</sup> 表现为明显的氨基双峰,这是伯胺的特征吸收峰。1600 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 N—H 键的弯曲振动吸收峰与苯环的骨架振动吸收峰重叠所致。3010~3080 cm<sup>-1</sup> 出现的吸收峰以及 1600~2000 cm<sup>-1</sup> 之间的锯齿状吸收峰分别对应于苯环上氢原子的吸收峰以及苯环的倍频吸收峰。890 cm<sup>-1</sup> 处没有观察到明显的吸收峰,表明产物中不含 Si—OH 基团<sup>[23]</sup>。因此合成产物主要以完全缩合的笼型结构为主,并且含有氨基和苯环两种基团。

#### 2.1.2 二元胺 POSS 的核磁共振图谱

图 4 给出了二元胺 POSS 的<sup>13</sup>C-NMR 图谱。谱图中现出了 7 个明显的尖峰,d 峰对应于与氨基直接相连的碳原子,a,b,c 三个明显的尖峰是苯环碳

原子的裂解峰。d, f, g 三个峰的积分面积为 3.34, a, b, c 三个峰的积分面积为 19.96, 所以产物中苯基碳原子与氨丙基碳原子的摩尔比应为: 19.96/3.34

≈ 5.98, 与理论值 6/1 非常吻合。因此从 <sup>13</sup>C-NMR 谱图可以判断出, 产物同时含有苯环与氨丙基两种基团, 并且摩尔比近乎为 3/1。

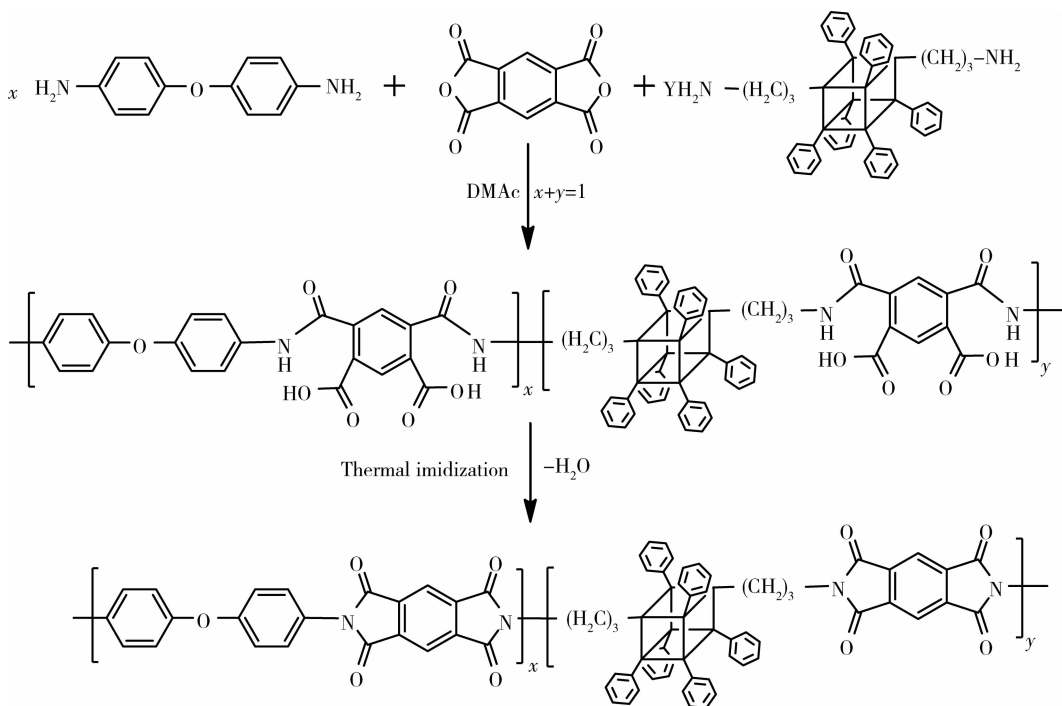


图 2 杂化薄膜合成路线

Fig. 2 The synthesis route of hybrid films

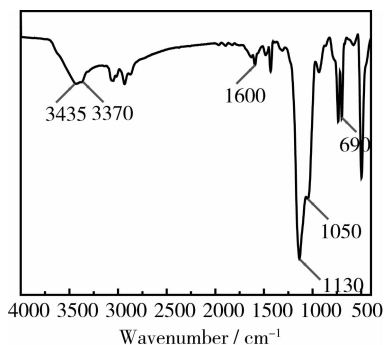


图 3 二元胺 POSS 的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of POSS-diamine

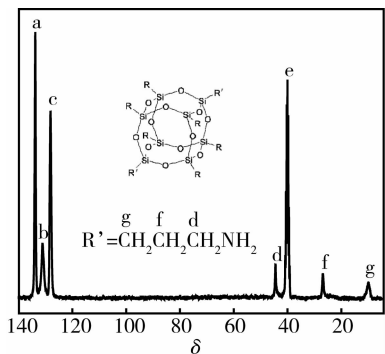


图 4 二元胺 POSS 的 <sup>13</sup>C-NMR 图谱

Fig. 4 <sup>13</sup>C-NMR spectrum of POSS-diamine

图 5 是二元胺 POSS 的 <sup>1</sup>H-NMR 图谱。从图可以看出产物主要含有 5 种氢原子(化学位移为 0 的氢原子来源于标准样 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)。a 峰对应于苯环上的氢, b 峰是 -NH<sub>2</sub> 上的氢。以苯环氢原子的峰面积为基准, b 峰对应的面积为 0.364, 二者比值为 2.7, 与理论值 2.5 有一定偏差, 这很可能是杂质引来的误差。结合 <sup>13</sup>C-NMR, 可以确定合成产物同时含有氨丙基与苯基两种基团, 且二者的比值十分接近 1/3, 与理想结构十分吻合。

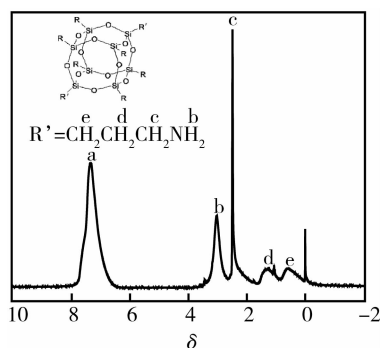


图 5 二元胺 POSS 的 <sup>1</sup>H-NMR

Fig. 5 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of POSS-diamine

产物的 <sup>29</sup>Si-NMR 图谱如图 6 所示。-108.78 处的

强峰是由测试玻璃管中 Si 元素引起的。产品在 -64.16 以及 -77.69 处出现了两个峰,根据 Rikowski. E 等人<sup>[24]</sup>的报道,可知产物为八聚体笼型倍半硅氧烷,在 -64.16 附近出现的峰对应于与氨基相连接的硅原子, -77.69 对应于与苯基相连接的硅原子,再结合<sup>1</sup>H-NMR 以及<sup>13</sup>C-NMR 可知,产物结构为双氨基六苯基笼型倍半硅氧烷。

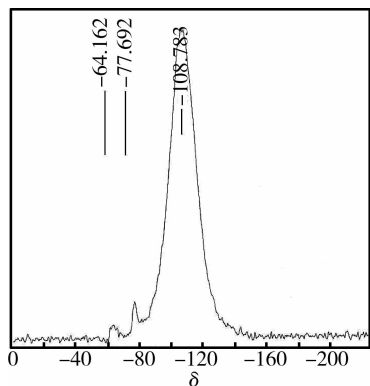


图 6 二元胺 POSS 的<sup>29</sup>Si-NMR

Fig. 6 <sup>29</sup>Si-NMR spectrum of POSS-diamine

### 2.1.3 二元胺 POSS 的热失重分析

图 7 给出了二元胺 POSS 的 TGA 曲线。温度达到 270 °C (a 点) 时,失重 2.3%,这主要是由产物中微量水分以及乙醇等小分子挥发物造成的。产物主要的热失重温度范围分为三个阶段: I 阶段为 270 ~ 520 °C,该阶段产物的质量损失较缓,当温度到达 b 点(520 °C)时,失重 12.3%,主要由氨基的热降解引起。II 阶段在 520 ~ 650 °C,该阶段产物的质量损失速度明显增加,当温度到达 c 点(650 °C)时,产物失重 27.3%,这是部分苯基的热降解所导致的。III 阶段在 650 ~ 850 °C,该阶段产物的质量损失又有所加快,这主要是由于苯基的热降解、样品的升华以及笼型结构中 Si—O—Si 键的断裂引起。温度达到 d 点(850 °C)时,随着温度的进一步升高,热失重不会进一步增加,这很可能是因为残余物主要为类似于 SiO<sub>2</sub> 的无机组分,所以随着温度的升高,质量损失不会进一步增加。对失重后产物的残余物进行红外光谱分析,结果如图 8 所示。残余物在 1110 cm<sup>-1</sup> 处出现了较强的吸收峰,表明产物经过热失重,笼型结构发生了破坏,产生了类似于 SiO<sub>2</sub> 的 Si—O—Si 网络结构。失重后残余物红外谱图在 3300 ~ 3500 cm<sup>-1</sup> 范围内以及 1600 ~ 2000 cm<sup>-1</sup> 之间没有出现吸收峰,证明氨基以及苯基已经完全分解。

### 2.2 杂化薄膜的化学结构

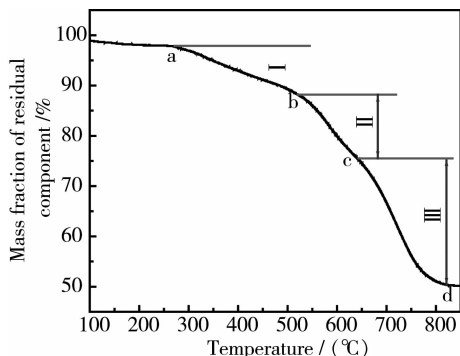


图 7 二元胺 POSS 的 TGA 曲线

Fig. 7 Thermal gravimetric analysis curve of POSS-diamine.

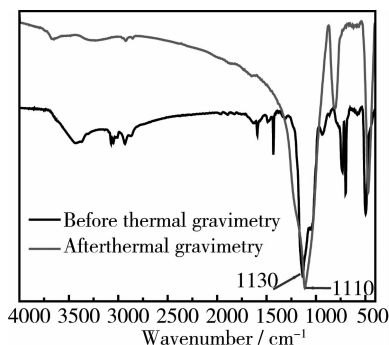


图 8 二元胺 POSS 热失重前后红外谱图

Fig. 8 FTIR spectra of POSS-diamine before and after thermal gravimetry

图 9 是二元胺 POSS 改性聚酰亚胺杂化薄膜的红外谱图。由图中曲线可以明显看到,3400 cm<sup>-1</sup> 处的氨基峰消失,表明氨基很好地参与了反应。1780 cm<sup>-1</sup> 和 1715 cm<sup>-1</sup> 分别为芳香酰亚胺中 C=O 的不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰。1375 cm<sup>-1</sup> 处是亚胺环中 C—N—C 的伸缩振动吸收峰,720 cm<sup>-1</sup> 左右出现 C=O 的弯曲振动吸收峰,1500 cm<sup>-1</sup> 处为苯环的特征吸收峰,说明聚酰亚胺经过 360 °C 的处理后形成了聚酰亚胺。五组曲线在 1650 cm<sup>-1</sup> 处都没有出现聚酰亚胺 C=O 的吸收峰,表明酰亚胺化比较完全。

### 2.3 杂化薄膜的性能

#### 2.3.1 杂化薄膜的热性能

图 10 给出了 PI<sub>0</sub>, PI<sub>1</sub>, PI<sub>3</sub>, PI<sub>5</sub>, PI<sub>7</sub> 薄膜的热失重曲线。表 1 中 T<sub>50</sub> 数据表明,随着二元胺 POSS 加入量的增加,薄膜的耐热性呈现出下降趋势。这可能是由于二元胺 POSS 中热稳定性较差的氨基所致。图 7 中二元胺 POSS 的热失重数据表明,在 270 °C 氨基可能首先分解,520 °C 几乎完全分解,因此氨基的引入对于薄膜热性能的提高是不利的,所

以用二元胺 POSS 改性聚酰亚胺后,薄膜的热性能有所降低。但随着二元胺 POSS 加入量的进一步增加,杂化薄膜的耐热性并没有出现进一步的降低,而是基本保持稳定,这是因为 POSS 结构受热分解产生 SiO<sub>2</sub> 并附着于薄膜表面,阻止了热量的在薄膜内部的进一步传递<sup>[4]</sup>。

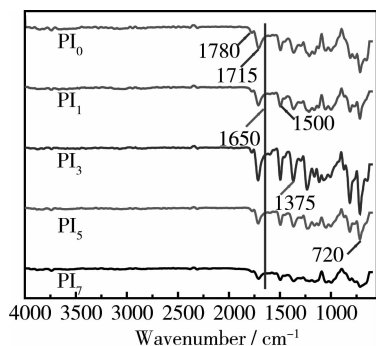


图 9 二元胺 POSS 改性聚酰亚胺杂化薄膜的红外谱图

Fig. 9 FTIR spectra of hybrid films modified by POSS-diamine

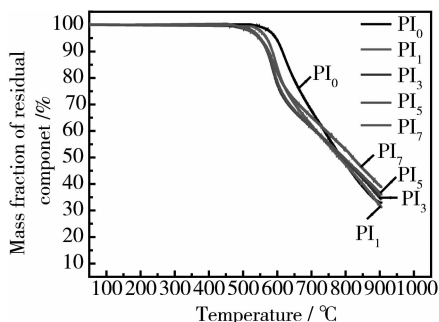


图 10 不同二元胺 POSS 含量薄膜 TGA 曲线

Fig. 10 Thermal gravimetric analysis curves of films with different POSS-diamine content

### 2.3.2 杂化薄膜的抗原子氧侵蚀性能

以下是杂化薄膜的抗原子氧性能与二元胺

POSS 加入量的关系曲线。从图 11 可以看出,随着二元胺 POSS 含量的不断增加,杂化薄膜的抗原子氧侵蚀能力不断增强。当二元胺 POSS 的含量达 7% 时,杂化薄膜的抗侵蚀能力提高了将近 4 倍。这是由于当薄膜遇到原子氧侵蚀时,薄膜中二元胺 POSS 的 Si—O—Si 核发生断裂,并在薄膜表面形成一层致密的 SiO<sub>2</sub> 惰性防护层,阻止氧原子的进一步入侵,从而对薄膜起到保护作用<sup>[25,26]</sup>。

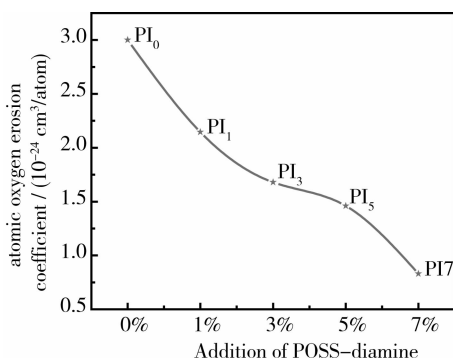


图 11 原子氧对不同二元胺 POSS 含量杂化薄膜的侵蚀能力

Fig. 11 The erosion ability of atomic oxygen to hybrid films with different POSS-diamine content

### 2.3.3 杂化薄膜的综合性能

从表 1 可以看出,随着二元胺 POSS 加入量的增大,杂化薄膜的断裂延伸率与断裂强度以及密度呈现出降低的趋势。二元胺 POSS 具有庞大的笼型结构,体积位阻效应较明显,引入聚酰亚胺分子链后链的刚性增加,并且分子链之间的相互作用减弱,内聚能降低,因此断裂延伸率与断裂强度降低。庞大的笼型结构同样增大了分子链间距,分子链堆砌密度降低,因此聚合物的自由体积较未改性的聚酰亚胺有所增加,所以改性后聚合物密度减小。

表 1 不同二元胺 POSS 含量杂化薄膜的综合性能

Table 1 Comprehensive properties of hybrid films with different POSS-diamine content

Specimen	Film density/(g · cm <sup>-3</sup> )	<sup>a</sup> T/°C	Elongation at break	Tensile strength/MPa
PI <sub>0</sub>	1.398	596	12.53%	86.83
PI <sub>1</sub>	1.393	570	7.13%	69.93
PI <sub>3</sub>	1.388	548	6.88%	74.40
PI <sub>5</sub>	1.375	550	5.60%	63.51
PI <sub>7</sub>	1.371	548	6.91%	72.07

Note: <sup>a</sup>T represents—the corresponding temperature of films when thermal mass loss reached 5% .

### 3 结 论

采用水解共缩合法合成了二元胺 POSS。并利用合成的二元胺 POSS 对传统聚酰亚胺材料进行了改性,制备了一系列不同二元胺 POSS 含量、抗原子氧性能优良的杂化薄膜。利用 TGA 法对杂化薄膜热性能进行了研究,采用微机控制电子拉力试验机研究了二元胺 POSS 对薄膜力学性能的影响,得出了以下结论:

(1)与纯 PI 薄膜相比,杂化薄膜具有良好的抗原子氧侵蚀能力,当二元胺 POSS 的加入量达到 7% 时,杂化薄膜的抗原子氧侵蚀性能提高了将近 4 倍。

(2)随着二元胺 POSS 加入量的增大,薄膜的热性能呈现出降低趋势,但随着二元胺 POSS 加入量的进一步增加,杂化薄膜的耐热性并没有进一步降低。

(3)与纯 PI 薄膜相比,杂化薄膜的力学性能有所下降。

#### 参考文献:

[1] WU J, GE Q, MATHER P T. PEG-POSS multiblock polyurethanes: synthesis, characterization, and hydrogel formation[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(18): 7637–7649.

[2] ZHU Y F, ZHAO J F, WANG X, *et al.* Synthesis and luminescent property of polycarbazole/polyhedra oligomeric silsesquioxane nanocomposites[J]. *Chin Res Chinese Universities*, 2008, 24(5): 570–574.

[3] JOSHI M., BUTOLA B. S., SIMON G, *et al.* Rheological and viscoelastic behavior of HDPE/Octamethyl-POSS nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(5): 1839–1849.

[4] LUO A F, JIANG X S, LIN H, *et al.* “Thiol-ene” photocured hybrid materials based on POSS and renewable vegetable oil[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12753–12760.

[5] 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(24): 9122–9127.

[6] ZHANG Q H, HE H, XI K, *et al.* Synthesis of N-phenylaminomethyl POSS and its utilization in polyurethane[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(3): 550–557.

[7] VERKER R, GROSSMAN E, ELIAZ N. Erosion of POSS-polyimide films under hypervelocity impact and atomic oxygen: The role of mechanical properties at elevated temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 1112–1119.

[8] MAJUMDAR P, LEE E, GUBBINS N, *et al.* Synthesis and antimicrobial activity of quaternary ammonium-functionalized POSS (Q-POSS) and polysiloxane coatings containing Q-POSS[J]. *Polymer*, 2009, 50(5): 1124–1133.

[9] LIU L, TIAN M, ZHANG W, *et al.* Crystallization and morphology study of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polysiloxane elastomer composites prepared by melt blending[J]. *Polymer*, 2007, 48(11): 3201–3212.

[10] WANG Z B, LENG S W, WANG Z G, *et al.* Nanostructured organic-inorganic copolymer networks based on polymethacrylate-functionalized octaphenylsilsesquioxane and methyl methacrylate: synthesis and characterization[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(3): 566–574.

[11] FINA A, TABUANI D, PEIJS T, *et al.* POSS grafting on PPgMA by one-step reactive blending[J]. *Polymer*, 2009, 50(1): 218–226.

[12] ZHANG W A, MÜLLER A H E. Synthesis of tadpole-shaped POSS-containing hybrid polymers via “click chemistry”[J]. *Polymer*, 2010, 51(10): 2133–2139.

[13] TAN B. H, HUSSAIN H, HE C B. Tailoring Micelle Formation and Gelation in (PEG-P(MA-POSS)) Amphiphilic Hybrid Block Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(3): 622–631.

[14] LIN H, WAN X, JIANG X S, *et al.* A Nanoimprint Lithography hybrid photoresist based on the thiol-ene system[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(15): 2960–2967.

[15] STRACHOTA A, WHELAN P, KRIZ J, *et al.* Formation of nanostructured epoxy networks containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) blocks[J]. *Polymer*, 2007, 48: 3041–3058.

[16] BIZET S, GALY J, GÉRARD J F. Structure property relationships in organic inorganic nanomaterial based on methacryl POSS and dimethacrylate networks[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(7): 2574–2583.

[17] PYUN J, MATYJASZEWSKI K. The Synthesis of hybrid polymers using atom transfer radical polymerization: homopolymers and block copolymers from polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(1): 217–220.

[18] CONSTABLE G S, LESSER A J, COUGHLIN E B. Morphological and mechanical evaluation of hybrid organic inorganic thermoset copolymers of dicyclopentadiene and mono- or tris(norbornenyl)-substituted polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(4): 1276–1282.

[19] ZHENG L, FARRIS R J, COUGHLIN E B. Novel polyolefin nanocomposites: synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric sil-

- esquioxane copolymers [J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (23): 8034 – 8039.
- [20] NAIR B P, PAVITHRAN C. Bifunctionalized hybrid silica spheres by hydrolytic cocondensation of 3-Aminopropyltriethoxysilane and vinyltriethoxysilane [J]. *Langmuir*, 2010, 26(2): 730 – 735.
- [21] LIU S M, LANG X M, YE H, *et al.* Preparation and characterization of copolymerized aminopropyl/phenylsilsesquioxane microparticles [J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(5): 996 – 1001.
- [22] BROWN J F., VOGT L H., PRESCOTT P I. Preparation and characterization of the lower equilibrated phenylsilsesquioxanes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86(6): 1120 – 1125.
- [23] 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 W H, WANG J J, XUE Y H, *et al.* Synthesis and characterization of incompletely condensed heptaphenyltrisilanol-POSS [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, 24 (1): 106 – 111.)
- [24] RIKOWSKI E, MARSMANN H C.. Cage-rearrangement of silsesquioxanes [J]. *Polyhedron*, 1997, 16(19): 3357 – 3361.
- [25] YOKATA K, ABE S, TAGAWA M, *et al.* Degradation property of commercially available Si-containing polyimide in simulated atomic oxygen environments for low earth orbit [J]. *High Performance Polymers*, 2010, 22(2): 237 – 251.
- [26] 陈荣敏, 张蕾, 严川伟. 原子氧与真空紫外线协同效应对有机涂层的降解作用 [J]. *航空材料学报*, 2007, 27 (1): 41 – 45.  
(CHEN R M, ZHANG L, YAN C W. Synergic effect of atomic oxygen and vacuum ultraviolet on organic coatings degradation [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2007, 27(1): 41 – 45.)

## Synthesis of POSS-Diamine and Its Modification Researches on Polyimide Materials

LEI Xing-feng, ZHANG Qiu-yu, SUN Jiu-li, ZHANG Bao-liang,  
CHEN Shao-jie, FAN Xin-long, LI Xiang-jie

(Department of applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710129, China)

**Abstract:** In this paper,  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilanes (APS) and phenyltriethoxysilanes (PTES) were adopted to prepare bifunctionalized amino POSS, namely POSS-diamine, via hydrolytic co-condensation in ethanol/H<sub>2</sub>O solvent under the catalysis of TEAOH. The structure of the product was characterized by FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>29</sup>Si-NMR, which revealed that the structure of the product was ideal. POSS-diamine and ODA were used to react with PMDA to prepare POSS modified polyamic acid. After thermal imidization process, a series of polyimide hybrid films with different POSS-diamine content were obtained. The thermostability, mechanical properties and atomic oxygen corrosion resistance property of hybrid films were measured by TGA, tensile testing machine and plasma atomic oxygen producer. Results indicated that thermal property of these hybrid films was still excellent, while mechanical performance slightly decreased. The atomic oxygen resistance property was improved nearly four times when POSS-diamine addition reached 7 (mol)%.

**Key words:** APS; PTES; POSS-diamine; hydrolytic co-condensation; polyimide; atomic oxygen resistance