

# 笼型倍半硅氧烷(POSS)的应用进展研究

陈 达<sup>1</sup>,高东静<sup>2</sup>

(1. 中国国际工程咨询公司,北京 100048; 2. 蓝星有机硅研发中心,北京 101300)

**摘要:**综述了 POSS 近年来在复合材料方面的应用研究进展,介绍了 POSS 对常见聚合物的改性应用方式及结果,如在聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚酰亚胺、聚烯烃、聚酯、聚氨酯、有机硅树脂以及其他类型的复合材料、功能材料如介电材料、发光材料方面的应用。

**关键词:**笼型倍半硅氧烷;复合材料;改性;应用

中图分类号:TQ316.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0021-04

## Research progress in application of polyhedral oligomer silsesquioxane

CHEN Da<sup>1</sup>, GAO Dong-jing<sup>2</sup>

(1. China International Engineering Consulting Corporation, Beijing 100048, China;

2. Bluestar Silicones Beijing R&D Center, Beijing 101300, China)

**Abstract:** Recent research and application processes of polyhedral oligomer silsesquioxane (POSS) in composite field are reviewed. The common modification methods on the conventional polymers including polyacrylate, epoxy resin, polyimide (PI), polyolefin, polyester, polyurethane (PU), silicone resin and other functional materials are summarized. Their corresponding effects are also introduced.

**Key words:** polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS); composite; modification; application

一直以来,含硅-氧结构的材料化学研究一直围绕着 SiO<sub>2</sub> 结构单元(无机硅材料)和 R<sub>2</sub>SiO 结构单元(有机硅材料)展开。然而在过去的数十年中,以 RSiO<sub>3/2</sub> 为基本结构单元的倍半硅氧烷(silsesquioxane)的研究获得了令人瞩目的进展<sup>[1-2]</sup>,其结合了无机硅材料和有机硅材料的优点<sup>[3-4]</sup>,在许多领域显示了广阔的应用前景。作为有机硅高分子材料领域的后起之秀,对其的研究和总结具有十分重要的产业应用指导价值和前瞻意义。

## 1 POSS 的结构特征

倍半硅氧烷结构简式为 RSiO<sub>3/2</sub>,R 为 H 或者烷基、芳基、烯基等有机基团及其衍生物。倍半硅氧烷具有非常独特的分子结构特点,其分子结构核心为 Si—O—Si 结构单元,由于 Si—O 键能较大,该结构片段具有良好的化学惰性和热力学稳定性;外部为通过共价键与 Si 相连的 R 基团,可增加与聚合物基体的相容性,同时具备化学反应活性。

通过反应条件和 R 基团的控制,可以合成各种结构类型的倍半硅氧烷高分子材料,如无规、梯形、半笼型或笼型结构。其中,结构简式为 (RSiO<sub>3/2</sub>)<sub>8</sub> 的笼型倍半硅氧烷(POSS)最为常见(图 1)。POSS 具有一个纳米级的立方体三维结构空腔,同时在立

方体结构的顶点共有有 8 个可修饰的位点,因而具有巨大的改性前景。自从 1998 年 Hybrid Plastics 公司成立并推出了一系列商品化的 POSS 前体,POSS 在材料领域的研究和应用获得了飞速发展。

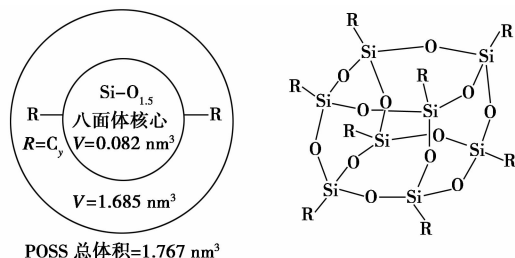


图 1 POSS 的结构

## 2 聚合物改性应用

POSS 的最重要用途是在分子水平上对现有聚合物材料进行改性。与常规的纳米填料不同的是,POSS 能通过化学键合与聚合物基体相连。在聚合物中,POSS 能限制分子链的运动,对聚合物链进行补强,提高玻璃化温度 T<sub>g</sub>。另一方面,又由于 POSS 的外形类似球形,也能起到增塑剂的作用,降低聚合物黏度。POSS 能有效填充聚合物中的空隙,降低聚合物收缩性、增加韧性。另外,与常规纳米改性相比,POSS 体积和密度更小,在聚合物中的加入量一

般较低。通常情况下,引入 POSS 可以显著提升聚合物的耐热性、耐火性、抗氧化性以及硬度等。

### 2.1 聚丙烯酸酯

聚甲基丙烯酸甲酯(MMA)具有重量轻、无色透明、化学惰性好、绝缘等优点,在 MMA 中引入 POSS 通常能增加材料的模量、提高硬度、提高玻璃化温度以及分解温度<sup>[5]</sup>。在大多数情况下,POSS 都含有 2 个以上聚合位点,这使得 POSS 能嵌入到 PMMA 的主链中,从而使得 POSS 在聚合物中分散得更好,复合材料性能更为优异。对于只有 1 个聚合点的 POSS,其“悬挂”到 PMMA 主链结构中起到锚固基团的作用<sup>[6]</sup>。

张林等以合成的八乙烯基 POSS(OV-POSS)为原料,将其与改性 SiO<sub>2</sub> 溶胶和 MMA 混合均匀,采用热固化的方法制得 PMMA/SiO<sub>2</sub>/OV-POSS 复合材料<sup>[7]</sup>。分析结果表明,杂化材料结构均匀,耐热性好,玻璃化转变温度比纯 PMMA 提高约 72℃,分解温度提高约 121℃。

接枝丙基甲基丙烯酸酯是最常见的丙烯酸酯类 POSS(图 2),这类改性复合材料对可见光波段具有非常优异的透光性,广泛用于制备医用材料、光学材料<sup>[8]</sup>。

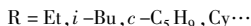
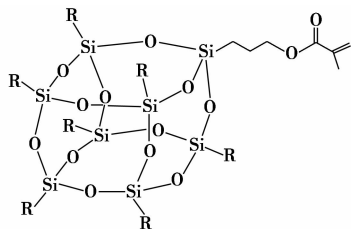


图 2 丙烯酸酯类 POSS 结构

刘磊等<sup>[9]</sup>采用原子转移自由基聚合(ATRP),可以将  $\gamma$ -氯丙基 POSS 引入到 MMA 聚合链中。该方法制备得到的星型结构的 POSS/PMMA 复合材料具有分子质量分布窄(PDI = 1.1 ~ 1.2),热稳定性高等优点,实现了 POSS 在聚合物中的单分散。

以商品化的环氧环己基 POSS 和乙二醇胺为原料,将乙二醇胺基引入到 POSS 上,通过自由基聚合可以得到 POSS/PMMA 复合材料<sup>[10]</sup>。结果分析显示,POSS 均匀地分散在 PMMA 聚合物中;与纯 PMMA 相比,复合材料  $T_g$  提高 24℃,热稳定性更好。

### 2.2 环氧树脂

另一类广泛应用于 POSS 杂化复合材料的反应性聚合物是环氧树脂。环氧树脂本身具有高模量、

高强度、容易加工等优点,引入 POSS 可以提高环氧类材料的抗氧化性、热稳定性、介电以及阻燃性。在这类材料中,POSS 上的反应性官能团通常为氨基。

Laine 及其合作者等<sup>[11]</sup>最早报道了一类 EP-POSS 大分子单体的制备,使用八(二甲基氢硅烷氧基笼型倍半硅烷烷)(Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub>H)与 4 ~ 8 当量的烯丙基缩水甘油醚混合反应,制得缩水甘油二甲基硅氧基 POSS(OG-POSS),再将其与 4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)反应,即得到结构明确的 EP-POSS 纳米材料。Rashid 等<sup>[12]</sup>研究了 EP-POSS 材料用于电子封装,将体积分数 1% ~ 2% 的 POSS 混入到环氧树脂中,发现其屈曲性能显著提高。Heneczowski 等<sup>[13]</sup>在低分子质量环氧树脂中混入 OG-POSS,结果发现,含质量分数 1% ~ 6% OG-POSS 的环氧树脂的耐冲击性提高了 2 ~ 4 倍,耐火性能也显著提高。

Ni 等<sup>[14]</sup>报道了双酚 A 和 DDM 在氨基苯基 POSS 和硝基苯基 POSS 存在下,原位聚合制备环氧-POSS 复合材料的研究。结果显示,该类杂化材料 POSS 质量分数高达 20%;与环氧树脂对照组相比,该材料  $T_g$  下降,玻璃态模量显著提高;当 POSS 质量分数低于 20% 时,杂化材料的存储模量高于相应的环氧树脂,显示了 POSS 的纳米补强效果;杂化材料的热稳定性并没有较大下降,抗氧化能力则得到了显著提升。

### 2.3 聚酰亚胺

聚酰亚胺(PI)是一种新型功能材料,具有耐辐射、耐高低温、机械和介电性能优异等优点。合成 PI-POSS 的常用方法是使用环氧或者氨基官能团的 POSS,例如 Tamaki 等<sup>[15]</sup>采用八氨基苯基 POSS(OAP-POSS)和均苯四甲酸酐脱水缩合得到 PI-POSS 纳米复合材料,该材料在 N<sub>2</sub> 或空气氛围中 500℃ 以上依旧能保持热稳定性(5% 质量损失),材料微观结构为完全非晶态,可用于制备高抗压材料。范海波等<sup>[16]</sup>发现将 OAP-POSS 引入 PI 能显著提升阻燃、耐火性能。在聚酰亚胺中引入氟可以降低介电常数,用于微电子工业,但含氟单体的较高极性增加了合成难度;使用含氟 POSS 与 PI 缩聚,因 2 种单体极性接近更易合成,POSS 的引入增加了复合材料的自由体积,进一步降低了介电常数,也提高了热稳定性<sup>[17]</sup>。

### 2.4 聚烯烃

Coughlin 等采用茂金属催化乙烯和含降冰片烯官能团的 POSS 聚合<sup>[18]</sup>,发现 PE-POSS 共聚物在空

气中的分解温度比纯聚乙烯高 90℃。Lee 等采用有机 Zr 催化剂催化单乙烯基 POSS 和乙烯共聚<sup>[19]</sup>, 结果显示, E-POSS 共聚物的热稳定性、降解温度和烧焦残余等性能均有提升, 证明在有机聚合物中引入 POSS 可以提高复合材料的热稳定性。

Mülhaupt 等研究了烯基封端的等规苯乙烯和  $Q_8M_8H$  的硅氢化反应<sup>[20]</sup>, 得到了结构明确的线型和星型 PS-POSS 复合材料, 当 PS 数均分子量超过 5 500 g/mol 时, 复合材料能够结晶。Liao 等<sup>[21]</sup> 通过阴离子聚合合成了 POSS/聚丁二烯复合材料, 发现复合材料与纯聚丁二烯相比,  $T_g$  显著提高, 最高降解温度  $T_{dmax}$  略微提高。

## 2.5 聚酯

许曼等<sup>[22]</sup> 采用化学键和的方法, 使用乙烯基 POSS 对不饱和聚酯绝缘漆进行改性, 并研究了不同乙烯基 POSS 添加量对产物力学、热性能的影响。结果表明, 当乙烯基 POSS 添加量较低时, 复合材料的力学性能明显提高; 当其添加量为质量分数 4% 时, 常温黏结力可达 235 N, 比未改性绝缘漆高 57 N,  $T_d$  和  $T_g$  均提高了约 10℃, 介电常数略微降低, 表明乙烯基 POSS 在提高绝缘漆综合性能方面具有较高的应用价值。

Xerox 公司公布了一项 POSS 用于墨粉树脂改性的专利<sup>[23]</sup>, 在聚酯树脂的聚合过程中加入顺式环己二醇 POSS, 反应后得到的复合树脂  $T_g$  为 10 ~ 120℃, 软化点 90 ~ 150℃, 从而实现了最低熔融温度低于 150℃ 的墨粉树脂的制备。

## 2.6 聚氨酯

聚氨酯(PU)具有良好的耐油性、韧性、耐磨性和黏合性, 广泛用于涂料、胶黏剂、纺织和皮革等领域。POSS 对聚氨酯的改性主要方向是改善其热稳定性、耐水性和耐候性。常规的物理共混法得到的 PU/POSS 复合材料存在 2 种单体相互作用不强的问题<sup>[24]</sup>, 而且单体的充分分散较为困难。周胜之等<sup>[25]</sup> 采用静电纺丝法制备了 PU/POSS 复合纤维膜, 结果表明, 加入 POSS 使得复合材料的纤维直径增加,  $T_g$  和起始分解温度比纯 PU 分别提高 15、22℃。

对于水性聚氨酯, POSS 的化学改性常用含氨基的反应基团, 以提高初始失重温度等; 对于非水性聚氨酯, POSS 化学改性对反应基团的限制较少, 如乙烯基<sup>[26]</sup>、羟基<sup>[27]</sup> POSS 均有文献报道。李镇江等<sup>[28]</sup> 将 OV-POSS 加入到聚氨酯丙烯酸酯预聚体中, 所得复合材料的耐热性和力学性能明显提高。与纯

PUA 相比, OV-POSS 用量为 5 份时的 PUA 在质量损失率为 50% 时的分解温度提高 40℃,  $T_g$  提高 12℃, 拉伸强度提高 127%。

## 2.7 有机硅树脂

董亚巍等<sup>[29]</sup> 用环氧基改性 MQ 硅树脂, 然后用氨基 POSS 作为固化剂制备得 POSS/硅树脂复合材料。结果显示, 固化物在 40 ~ 300℃ 时的质量损失率为 5% 左右, 分解温度在 450℃ 左右, 在 681℃ 时的残留率仍有 53%。王度等<sup>[30]</sup> 采用含硅氢的聚亚苯基硅氧烷, 与烯丙基 POSS 进行硅氢化反应得到 POSS/聚亚苯基硅氧烷聚合物, 改性后热质量损失率为 5% 的温度超过了 400℃, 与纯硅氧烷相比提高了 197℃。

## 2.8 其他

丙烯酸酯中混入 POSS 可以增加其强度、耐候性和耐水性。张剑桥等<sup>[31]</sup> 采用乳液聚合方法制备了不同有机硅含量的 OV-POSS-丙烯酸酯共聚乳液。测试结果表明, 随着 POSS 含量的增加, 乳液的粒径增大, 涂膜的玻璃化转变温度、拉伸强度和耐水性显著提高, 而聚合稳定性和断裂伸长率有所下降, 凝聚物增多。

## 3 含 POSS 的功能材料

POSS 及其杂化复合材料在很多领域都展现出巨大的应用前景, 如低介电材料、液晶材料、纳米材料以及催化剂载体等。

### 3.1 低介电材料

POSS 被认为是最具有应用前景的介电材料, 广泛应用于集成电路的介电夹层, 其中较常见的有 POSS 改性聚甲基丙烯酸酯和聚酰亚胺。

高导热系数的低介电材料在新能源领域如光伏电池和 LED 封装等领域有巨大的应用前景。传统的导热材料具有介电常数高、介电损失高等缺点。Huang 等<sup>[32]</sup> 采用环氧基 POSS 修饰 B-N 纳米管(BNNTs), 结果发现, 含质量分数 30% 改性纳米管的环氧复合材料(Epoxy/BNNTs/POSS)具有最低的介电常数、介电损耗因数和热膨胀系数。与纯环氧树脂相比, 该复合材料的介电损失降低了 1 个数量级。与 BNNTs 修饰的环氧树脂相比, 该复合材料的热传导效率提高了 1 360%。

### 3.2 发光材料或液晶材料

将 POSS 引入到树枝状大分子中, 可以方便地调控其液晶序以及超分子组织形态, 从而获得丰富的相结构, 是近年来光电材料研究的一个热点。常

用的合成方法是以  $Q_8M_8H$  为原料,通过金属催化的硅氢化反应实现<sup>[33]</sup>。在电致发光材料中,POSS 能增加半导体聚合物的热稳定性、亮度和荧光量子产率。

### 3.3 石墨材料

Xue 等<sup>[34]</sup>通过氨基 POSS 和含环氧基团的氧化石墨烯(GO)合成了 POSS/石墨烯纳米复合材料。该材料在大多数有机溶剂中溶解性良好,并具有优异的超疏水性,可用于建筑材料,或者新型填料,以提高聚合物的玻璃化转变温度和热分解温度。

## 4 结语

POSS 综合了有机、无机和纳米材料的特点,通过不同的化学修饰,可以实现良好的耐热抗氧化性、化学稳定性、生物相容性、透气性、疏水性、透光性或者低介电常数性能等,在纳米复合材料、耐热阻燃材料、医用材料、液晶材料、有机光电材料、低介电常数材料、催化剂载体和航空航天材料等领域具有非常广泛的潜在应用价值,部分产品已成功实现了商品化生产。开发成本低廉、简单优质的 POSS 合成方法,扩展 POSS 在现有高分子材料中的应用将是未来产业化的重点发展方向。

### 参考文献

[1] 王占彬,冷世伟,范金娟,等.八苯基笼型倍半硅氧烷的官能化及其在纳米复合材料中的应用[J].高分子通报,2011,24(9):63-70.

[2] 何辉,裘锴,葛仁杰,等.笼型倍半硅氧烷(POSS)的合成及应用进展[J].高分子材料科学与工程,2008,24(4):5-9.

[3] 杨庆泉,宋勇志,李齐方.聚合物/无机纳米复合材料研究进展[J].合成树脂及塑料,2004,21(3):81-83.

[4] MacLachlan M J, Manners I, Ozin G A. New (Inter) faces: Polymers and inorganic materials[J]. Adv Mater, 2000, 12(9): 675-681.

[5] 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(3): 4743-4752.

[6] Bizet S, Galy J, Gérard J-F. Molecular dynamics simulation of organic-inorganic copolymers based on methacryl-POSS and methyl methacrylate[J]. Polymer, 2006, 47(24): 8219-8227.

[7] 秦元成,任洪波,毕于铁,等. PMMA/SiO<sub>2</sub>/OV-POSS 杂化材料的制备与表征[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(3): 320-323.

[8] Bizet S, Galy J, Gérard J-F. Structure-property relationships in organic-inorganic nanomaterials based on methacryl-POSS and dimethacrylate networks [J]. Macromolecules, 2006, 39(7): 2574-2583.

[9] 刘磊,王水平,揭晓晓,等.星型 POSS/PMMA 复合材料的 ATRP

合成及其热性能研究[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 1(1): 10-14.

- [10] Sencevik R G, Tasdelen M A. Poly(methyl methacrylate)/POSS hybrid networks by type II photoinitiated free radical polymerization[J]. Polym Compos, 2014, 35(8): 1614-1620.
- [11] Choi J, Harcup J, Yee A F, et al. Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(46): 11420-11430.
- [12] Rashid E S A, Ariffin K, Kooi C C, et al. Preparation and properties of POSS/epoxy composites for electronic packaging applications [J]. Materials & Design, 2009, 30(1): 1-8.
- [13] Henczekowski M, Oleksy M, Oliwa R, et al. Application of silsesquioxanes for modification of epoxy resins [J]. Polimery, 2013, 58, 759-765.
- [14] Ni Y, Zheng S, Nie K M. Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes [J]. Polymer, 2004, 45(16): 5557-5568.
- [15] Tamaki R, Choi J, Laine R M. A polyimide nanocomposite from octa(aminophenyl) silsesquioxane [J]. Chem Mater, 2003, 15(3): 793-797.
- [16] 范海波,杨荣杰.硅倍半氧烷改性聚酰亚胺(PI/Si)复合膜性能[J].高等学校化学学报,2014,35(1):180-185.
- [17] Ye Y S, Yen Y C, Chen W Y, et al. A simple approach toward low-dielectric polyimide nanocomposites: Blending the polyimide precursor with a fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46(18): 6296-6304.
- [18] Zheng L, Farris R J, Coughlin E B. Novel polyolefin nanocomposites: Synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers [J]. Macromolecules, 2001, 34(23): 8034-8039.
- [19] Zhang H X, Jung M S, Shin Y J, et al. Preparation and properties of ethylene/POSS copolymer with rac-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> catalyst [J]. J Appl Polym Sci, 2009, 111(6): 2697-2702.
- [20] Vielhauer M, Lutz P J, Reiter G, et al. Linear and star-shaped POSS hybrid materials containing crystalline isotactic polystyrene chains [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2013, 51(4): 947-953.
- [21] Liao M Y, Fan C, Jin M H. Morphology and thermal properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane/polybutadiene nanocomposites prepared by anionic polymerization [J]. Polymer Science Series A, 2012, 54(9): 738-743.
- [22] 许曼,尚保仁,朱宏,等.乙烯基笼型倍半硅氧烷在不饱和聚酯绝缘漆中的应用[J].绝缘材料,2012,45(2):15-18.
- [23] Farrugia V, Nosella K. Polyhedral oligomeric silsesquioxane toner resins: US, 20140106274 [P]. 2014-04-17.
- [24] Bourbigot S, Turf T, Bellayer S. Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane [J]. Polym Degrad Stabil, 2009, 94(8): 1230-1237.
- [25] 周胜之,宋晓艳,程博闻,等.静电纺丝聚氨基酯/多面体倍半硅氧烷(POSS)复合纳米纤维的性能研究[J].材料研究学报,2013,27(5):520-525.
- [26] Kim E H, Myoung S W, Jung Y G. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-reinforced polyurethane acrylate [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(2/3): 205-209.

染严重和能耗较大的缺点<sup>[4]</sup>,但外置式便于管理,易于膜的清洗、更换,在废水处理工艺上也有着较为普遍的应用。

## 1.2 膜生物反应器的特点

膜生物反应器(MBR)技术是将膜技术与生物处理技术相结合的一种新型的废水处理技术,有着很多优于其他生物处理方法的优点。它的主要结构分为生物反应器和膜组件,利用膜组件取代了传统的活性污泥法中的二沉池<sup>[5]</sup>,使得结构更为简单,占地面积小。膜组件在出水时对出水悬浮物和污泥及其中的硝化细菌等都能起到很好的截留作用,能够高效地进行固液分离,使得出水质量更加优良、更加稳定。对污泥及其中的硝化细菌的截留,能够减缓污泥浓度的降低,有利于硝化细菌等的生长和增殖,提高硝化效率。膜生物反应器(MBR)还能够实现反应器水力停留时间(HRT)和污泥龄(SRT)的完全分离<sup>[6]</sup>,使得控制更加灵活。膜生物反应器(MBR)的另一大优势就是其物理消毒作用,Skouteris等<sup>[7]</sup>的研究表明,膜生物反应器(MBR)对固体悬浮物的去除效率为100%,对病原体等也能够进行完全地去除。

## 2 膜生物反应器对废水的处理

膜生物反应器(MBR)对废水中有机物的处理主要来自2个方面:生物反应器对有机物的生物降解和吸附,膜组件对有机物的截留和吸附作用。Dorival-García等<sup>[8]</sup>专门针对膜生物反应器(MBR)对含喹诺酮的废水处理机理进行了研究,通过实验得出在活性污泥中,对废水中有机物的吸附作用占主导,其次是生物降解。而这2种对有机物去除的途径主要受污泥浓度、温度和初始有机物浓度的影响。Sahar等<sup>[9]</sup>通过纳滤——活性污泥法和膜生物反应器法对含几种抗生素的废水处理效果进行比

较,结果表明,膜生物反应器中的膜组件对抗生素等有机物有着一定的吸附作用。2种作用并不是简单地相加,而是相辅相成,相互促进的。膜组件对污泥和有机物的截留增大了污泥浓度,有利于污泥对有机物的吸附,延长了有机物和污泥中微生物的接触时间,使得降解更为彻底,而且有了污泥的处理作用,降低了上清液中有机物浓度,也使得膜组件在对有机物吸附时不至于堵塞,减缓了膜污染的速率。

### 2.1 普通废水的处理

在近几年的研究和实际应用中,膜生物反应器(MBR)对普通工业废水中的COD、氮和磷的去除效率取得了较好的效果。石玲等<sup>[10]</sup>通过MBR工艺模拟实验对采油废水进行处理,运行稳定后对采出水COD平均去除率达到了85%,最高可达97.9%,对于其他成分处理效果也较为优异,达到了国家污水综合排放一级标准。Dvořák等<sup>[11]</sup>针对MBR中的硝化作用做了专门的研究,将工业污水和城市污水按一定比例泵入膜生物反应器,当工业污水比率达到40%时,运行稳定后,氨的去除率为98.0%,亚硝酸盐的为50%,几个月后亚硝酸盐的去除率有所提高,但当工业污水比率达到50%,消化作用明显受到抑制,通过实验得出在处理废水中含氮化合物时,处理浓度不宜过高。Sun等<sup>[12]</sup>将膜过滤与后置反硝化滤池联用,研究对氮和磷的去除,去除率分别达到了85%和87%。Di等<sup>[13]</sup>对2个小型污水处理试验厂的运行情况进行调查,该厂膜生物反应器(MBR)和移动床膜生物反应器(MB-MBR)对COD的去除效率可以分别达到94%和95%,对铵的处理效率也分别达到了99.75%和99.65%。

### 2.2 制药废水的处理

相比于普通废水,制药废水有许多特殊性。制药废水毒性较大,一般都会含有青霉素、抗生素等药品,这些药品如果流入环境中都会造成很大的危害。

(上接第24页)

[27] Lai Y S, Tsai C W, Yang H W, *et al.* Structural and electro chemical properties of polyurethanes/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PU/POSS) hybrid coatings on aluminum alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 117(1): 91-98.

[28] 李镇江, 梁玮, 张林. 紫外光固化含 POSS 聚氨酯丙烯酸酯的合成、表征与热力学性能研究 [J]. *有机硅材料*, 2013, 27(1): 1-5.

[29] 董亚巍, 黄荣华, 张先亮, 等. 氨基-环氧基新型有机硅固化体系 [J]. *有机硅材料*, 2010, 24(5): 278-282.

[30] 王度, 邱本陆. POSS 改性聚亚苯基硅氧烷的合成与表征 [J]. *有机硅材料*, 2014, 24(5): 349-353.

[31] 张剑桥, 李齐方. 乙烯基 POSS-丙烯酸酯共聚乳液性能研究 [J]. *涂料工业*, 2007, (2): 10-11.

[32] Huang X, Zhi C, Jiang P, *et al.* Polyhedral oligosilsesquioxane-modified boron nitride nanotube based epoxy nanocomposites: An ideal dielectric material with high thermal conductivity [J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(14): 1824-1831.

[33] Zhang C X, Bunning T J, Laine R M. Synthesis and characterization of liquid crystalline silsesquioxanes [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(10): 3653-3662.

[34] Xue Y, Liu Y, Lu F, *et al.* Functionalization of graphene oxide with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) for multifunctional applications [J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(12): 1607-1612. ■