

PET-PEG-SiO₂ 杂聚功能化纳米复合体的制备与表征

Preparation and Properties of PET-PEG-SiO₂

Copolymerized Hybrid Nanoblocks

王 瑶^{1,2}, 王玲远¹, 唐建国^{1,2}, 杨 波¹

(1 青岛大学 纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266071; 2 青岛大学 化学化工与环境学院材料科学与工程系, 山东 青岛 266071)

WANG Yao^{1,2}, WANG Ling-yuan¹, TANG Jian-guo^{1,2}, YANG Bo¹

(1 Laboratory of New Fiber Materials and Modern Textile, the Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China; 2 Department of Materials Science and Engineering, College of Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China)

摘要: 首先对纳米 SiO₂ 进行活化, 而后用聚乙二醇(PEG)包覆纳米 SiO₂ 得到 PEG-SiO₂ 复合体系, 将其与低分子量 PET(LMPET)发生共聚制备 LM PET-PEG-SiO₂ 纳米复合材料。经 FT-IR, XPS, ¹H-NMR 分析证明 PEG 成功地将 LM PET 与纳米 SiO₂ 在分子尺度上连接在一起。DSC 分析表明, 与 PEG-SiO₂ 链段共聚的 LMPET 的热性能变化很小, 热结晶温度 T_{mc} 降低 4℃, 熔点 T_m 降低 3℃。

关键词: 聚乙二醇; 纳米 SiO₂; 低分子量 PET; 共聚

中图分类号: TQ323.4+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0101-05

Abstract: Poly (ethylene glycol) (PEG) was grafted onto the surface of pre-activated nanoSiO₂ to obtain PEG-SiO₂ composites. At the same time, low molecular weight poly (ethylene terephthalate) (LMPET) was obtained through esterification exchange of dimethyl terephthalate (DMT) and ethylene glycol (EG). The LM PET-PEG-SiO₂ hybrid nanoblocks were prepared through the copolymerization of PEG-SiO₂ and LMPET. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) results proved that LM PET was successfully linked onto SiO₂ surface through PEG. The DSC data exhibited that the small changed of the thermal properties of LM PET occurred after hybrid copolymerization, *i. e.* 4℃ decreased of T_{mc} and 3℃ decreased of T_m .

Key words: poly (ethylene glycol); silica nanoparticle; low-molecular-weight PET; copolymerization

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种性能优良的通用高分子材料, 具有透明性好、化学性质稳定、阻隔性相对较好、质轻价廉和可回收利用等多种优点, 因而应用广泛。采用共聚、共混等方法, 可以对 PET 进行化学或物理改性制备新型多功能聚酯, 而在 PET 中添加无机纳米粒子则可以制备出多种聚酯/无机纳米复合材料^[1-3]。

纳米 SiO₂ 因粒径小、比表面积大以及表面羟基的存在而具有反应活性, 从而以优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性在橡胶、塑料、黏合剂、涂料等领域得到广泛应用^[4,5]。然而, 纳米 SiO₂ 由于表面存在不饱和和残键, 具有高度的表面活性, 特别是表面层有—OH

存在, 使众多粒子彼此以氢键相连形成支链, 支链之间又以氢键互相作用形成三维链状结构, 进而形成二次粒子, 甚至团聚体^[6,7], 因此在制备纳米 PET/SiO₂ 复合材料时, 如何将 SiO₂ 以纳米尺寸分散于 PET 中是至关重要的。

PET/纳米 SiO₂ 复合材料一般是采用在 PET 合成时直接添加纳米 SiO₂ 制备的。王锐等^[6]用原位聚合的方法制备 PET/SiO₂ 复合材料, 首先将 SiO₂ 分散到合成 PET 的单体之一乙二醇中, 并研究了各种分散条件对 SiO₂ 在 EG 中分散型的影响。阮长久等^[8]也采用原位聚合的方法制备了 PET/SiO₂ 复合材料, 并对其结晶和形貌进行了研究。目前 PET/纳米 SiO₂

复合材料的研究中存在的主要问题是纳米 SiO_2 与 PET 基体的分散相容性问题。许多研究表明, 纳米 SiO_2 在 PET 中起异相成核作用, 使 PET 结晶速度加快, 结晶温度提高, 这对于 PET 在工程塑料领域的应用是有利的, 可以提高其材料的光学透明性, 但对于 PET 的纺丝性能是不利的^[9-11]。

聚乙二醇(PEG)是一种具有独特理化性质的线型高分子, 它具有两亲性, 既有良好的水溶性, 也能溶于二氯甲烷、N,N'-二甲基甲酰胺、乙醇、乙醚等有机溶剂。将 PEG 分子引入 PET 中进行共聚制备功能材料如抗静电 PET^[12]、相变调温材料^[13]、可降解材料^[14]等已有报道。本工作中选用具有两亲性质的 PEG 来连接低分子量 PET (LMPET) 与纳米 SiO_2 , 先在纳米 SiO_2 表面包覆 PEG, 制备 PEG- SiO_2 复合体系, 再加入到 LMPET 中进行共聚, 得到 LMPET-PEG- SiO_2 复合材料。这种复合产物的结构与性能将综合 PET/ SiO_2 杂混复合体系和 PET-PEG 共聚体系的优点, 生成即同时具有纳米 SiO_2 复合效应和 PEG 复合效应共存的新型复合材料。

1 实验

1.1 主要原料

纳米 SiO_2 : 粒径 $\leq 30\text{nm}$, 比表面积 $\approx 200\text{ m}^2/\text{g}$, 购自浙江宇达化工有限公司; 聚乙二醇(PEG): $M_w = 200$, 购自天津市福晨化学试剂厂; 对苯二甲酸二甲酯(DMT), 二氯亚砷, 乙二醇(EG)均为分析纯, 使用时未经过任何处理。

1.2 试样制备

1.2.1 PEG- SiO_2 的制备

氮气保护下, 将二氯亚砷滴加入 2.0g 预烘干 24h 的纳米 SiO_2 中, 室温下反应 4h, 蒸馏除去未反应的二氯亚砷。将得到的氯硅球 2.0g 添加到 20mL 乙醇中, 磁力搅拌下再加入 10g PEG, 氮气保护室温下反应 4h。最后过滤得到 PEG- SiO_2 , 丙酮洗涤、真空烘干除去未反应的 PEG。

1.2.2 低分子量 PET(LMPET) 的制备

将 44.5g DMT, 28mL EG, 少量醋酸锌在 190°C 下反应 2h。然后加入少量缩聚催化剂 Sb_2O_3 和 2—3 滴热稳定剂亚磷酸三苯酯, 220°C 下继续反应 2h, 减压蒸馏、降温抽滤后将所得产品真空干燥。

1.2.3 LMPET-PEG- SiO_2 的制备

将 44.5g DMT, 28mL EG, 少量醋酸锌在 190°C 下反应 2h。然后加入一定量的 PEG- SiO_2 , 少量缩聚催化剂 Sb_2O_3 和 2—3 滴热稳定剂亚磷酸三苯酯, 在

220°C 下继续反应 2h, 同时减压蒸馏, 反应完全后将混合液倒入 PET 的良性溶剂苯酚/四氯化乙烷(质量比 1:1)混合液中, 待 PET 完全溶解后离心分离混合液, 最后将所得产品真空干燥。

1.3 分析测试方法

1.3.1 红外光谱(FT-IR)

样品真空干燥后在美国 Nicolet 公司的 5700 型光谱仪上做 FT-IR 分析, KBr 压片。

1.3.2 X 射线光电子能谱(XPS)

取纳米 SiO_2 、PEG- SiO_2 样品用 VG Scientific ESCALAB220i-XL 型光电子能谱仪分析。激发源为 $\text{MgK}\alpha$ X 射线, 功率约 300 W。分析时的基础真空为 3×10^{-9} mbar。电子结合能用偶然碳的 C1s 峰(284.8 eV)校正。

1.3.3 核磁共振($^1\text{H-NMR}$)

在美国 Bruker 公司产 AVANCE-400 型核磁共振仪测试各试样, 测试频率 400 Hz, 测试温度 40°C (313K)。溶剂为氘代三氟乙酸, 溶液质量浓度为 100 mg/0.5 mL, 内部基准物为四甲基硅烷(TMS)。

1.3.4 DSC 测试

取 LMPET 和 LMPET-PEG- SiO_2 在瑞士 Mettler-Toledo 公司产 DSC821e 型差示扫描量热仪上, 高纯氮气气氛中测试。先等速升温, 升温扫描速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $25 \sim 280^\circ\text{C}$, 以消除热历史。然后等速降温, 降温扫描速率为 $-5^\circ\text{C}/\text{min}$, 降至 25°C 。再等速升温, 升温扫描速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 升至 280°C 。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

纳米 SiO_2 与 PEG- SiO_2 复合体系的 FT-IR 谱图如图 1 所示, LMPET 与 LMPET-PEG- SiO_2 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

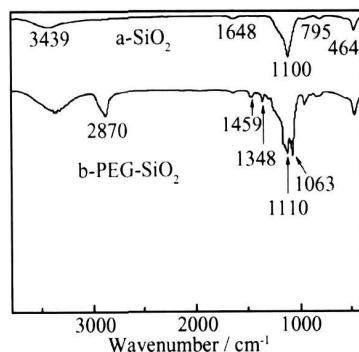


图 1 SiO_2 与 PEG- SiO_2 的红外光谱图

Fig 1 FT-IR spectra of SiO_2 and PEG- SiO_2

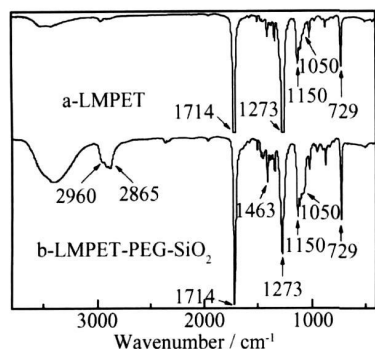
图2 LMPET 与 LMPET-PEG-SiO₂ 的红外光谱图

Fig 2 FT-IR spectra of LMPET and LMPET-PEG-SiO₂

图1中曲线a为纳米SiO₂的特征吸收谱图, 1110.0cm⁻¹处的吸收峰为Si—O—Si对称伸缩振动吸收峰, 795.0cm⁻¹处的弱吸收峰是Si—O—Si的反对称伸缩振动峰, 464cm⁻¹处为Si—O—Si的弯曲振动吸收峰, 1648cm⁻¹和3439cm⁻¹处为水分子的吸收峰。在曲线b中, 除具有纳米SiO₂的特征峰外, 在2870cm⁻¹出现了很强的C—H, —CH₂—的伸缩振动吸收峰, 并在1459cm⁻¹和1348cm⁻¹处出现C—H的面内剪切振动吸收峰。另外在1063~1100cm⁻¹内出现多重强吸收峰, 这里包括C—O—C, Si—O—C和Si—O—Si的对称伸缩振动吸收峰。这些现象均证

明所制备的PEG-SiO₂复合体系中纳米SiO₂与PEG发生了接枝反应, PEG包覆在纳米SiO₂表面上。

图2中曲线a为LMPET的IR谱图, 1714cm⁻¹处有一个由酯中的C=O双键引起的强特征吸收峰, 表明了PET-PEG-SiO₂中与苯环共轭的酯基的大量存在; 1273cm⁻¹处为酯的C—O伸缩振动吸收峰; 1050~1150cm⁻¹处为苯环上C—H变形振动特征吸收峰; 729cm⁻¹处为苯环中的C—H弯曲振动峰, 这些特征峰证明了聚酯分子的存在。

在图2 LMPET-PEG-SiO₂的IR谱图(曲线b)中, 与曲线a和图1中曲线b相比, 2960~2865cm⁻¹处CH₂的伸缩振动吸收峰变宽, 是由于苯环上C—H间的伸缩振动与PEG中的CH₂的伸缩振动共同引起的特征吸收峰; 1463cm⁻¹处为PET与PEG链段相连接处C—C键上CH₂剪式变形振动引起的特征吸收峰; 1050~1150cm⁻¹处吸收峰变宽, 这是苯环振动与Si—O振动发生叠加的结果; 以上分析证明所制备的LMPET-PEG-SiO₂复合材料中PET分子已经与PEG-SiO₂段发生共聚, PEG成功地将LMPET与SiO₂在分子尺度上连接在一起。

2.1.2 XPS分析

纳米SiO₂和PEG-SiO₂复合体系表面的XPS C1s, O1s, Si2p扫描谱如图3所示。

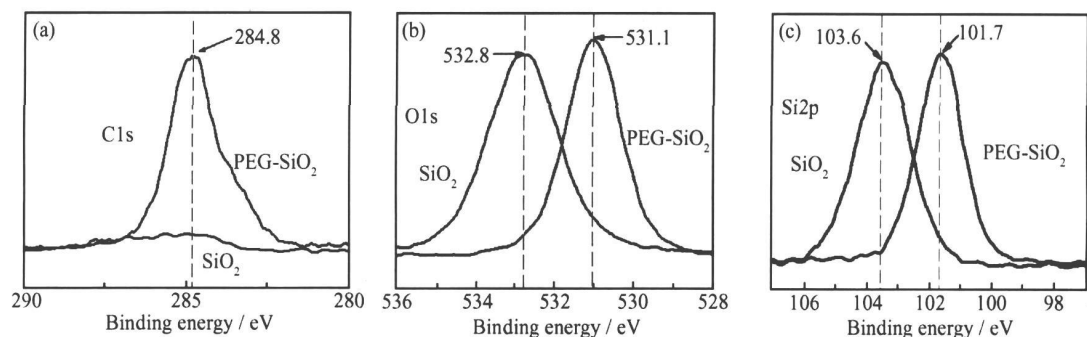
图3 SiO₂与PEG-SiO₂ XPS C1s(a), O1s(b), Si2p(c)谱图

Fig 3 XPS C1s(a), O1s(b), Si2p(c) spectra of SiO₂ and PEG-SiO₂

图3a中的SiO₂曲线没有明显的峰值, 而PEG-SiO₂曲线在284.8eV处出现C的1s特征峰, 说明PEG-SiO₂复合体系中已经含有碳元素, 即证明SiO₂与PEG发生了反应。

图3b中纳米SiO₂表面Si—O键内O的1s特征峰由532.8eV(SiO₂曲线)位移到了531.1eV处(PEG-SiO₂曲线), 向低能方向位移。图3c中SiO₂曲线在103.6eV处Si—O键内Si的2p的特征峰在PEG-SiO₂曲线中也向低能方向位移到了101.7eV处。这是因为在纳米SiO₂表面接枝PEG后, Si—O—

H变为Si—O—C结构, C的电负性比H大(H: 2.20, C: 2.45), 所以特征峰向低能方向移动; 另一方面, 与Si—O—相连的烃基具有给电子效应, 可导致Si原子和O原子表面电荷密度有所增加, 分别使Si原子2p电子和O原子的1s电子所感受的屏蔽效应有所增加, 从而导致Si原子2p电子和O原子的1s电子结合能降低。以上两点证明Si—O—C键的存在, 充分说明PEG分子链已经结合在SiO₂上, 也说明了在用其所制备的LMPET-PEG-SiO₂复合材料中, 是以PEG-SiO₂链段与LMPET共聚的。

2.1.3 ¹H-NMR 分析

PEG-SiO₂, LMPET 及 LMPET-PEG-SiO₂ 的¹H-NMR 测试结果如图 4 所示。

图 4a 是 PEG-SiO₂ 的¹H-NMR 谱图, 化学位移 $\delta = 3.9 \sim 5.1$ 之间存在多重峰, 这里除了 $\delta = 4.8$ 处的较强的峰是软段, 即 PEG 中亚甲基上的 H 峰外, 其余

的峰是由于 PEG 与 SiO₂ 的接枝引起的。纳米 SiO₂ 表面的羟基有自由羟基、形成氢键的缔合羟基或两个羟基连在同一个 Si 原子上的双生羟基三种状态, 与 PEG 接枝后, 三种羟基中的 H 原子又与 PEG 链段中的亚甲基及端羟基中的 H 原子相互影响, 产生共振, 导致产生多重 H 峰。

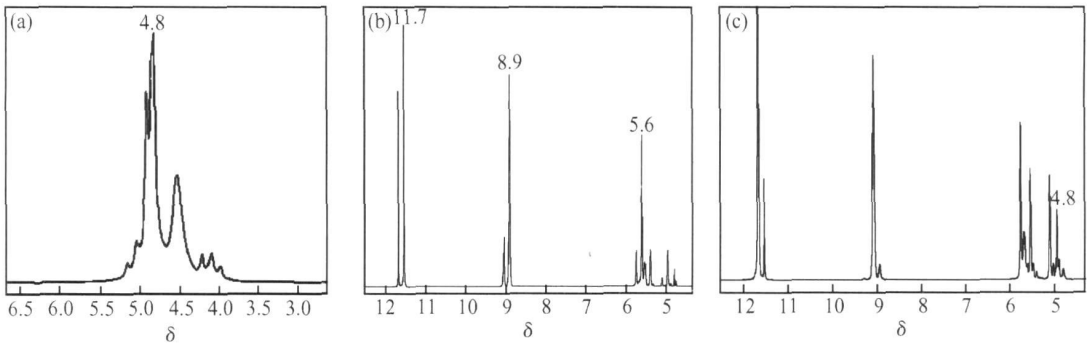


图 4 样品的¹H-NMR 谱图 (a) PEG-SiO₂; (b) LMPET; (c) LMPET-PEG-SiO₂
Fig 4 ¹H-NMR spectra of samples (a) PEG-SiO₂; (b) LMPET; (c) LMPET-PEG-SiO₂

图 4b, c 中各峰的归属为: 化学位移 $\delta = 11.7$ 处的峰是溶剂氘代三氟乙酸的 H 峰; 化学位移 $\delta = 8.9$ 处的峰是苯环上的 H 峰; 化学位移 $\delta = 5.6$ 处的峰是硬段, 即 LMPET 链段上的亚甲基上的 H 峰; 化学位移 $\delta = 4.8$ 处的峰是软段, 即 PEG 中亚甲基上的 H 峰。同时可以看到, 与 PEG-SiO₂ 和 LMPET 的¹H-NMR 谱图相比, LMPET-PEG-SiO₂ 谱图中化学位移 $\delta = 4.7 \sim 5.8$ 之间出现多重增强小峰。这是由 LMPET 链段和 PEG-SiO₂ 链段的共聚结点的化学环境的变化引起的。以上分析证明了在所制备的 LMPET-PEG-SiO₂ 复合材料中 LMPET 链段与 PEG-SiO₂ 链段发生了共聚。

2.2 热性能分析

在前面的结构分析中已经证明在本工作中制备的 LMPET-PEG-SiO₂ 复合材料中, PEG 成功地将 LMPET 与纳米 SiO₂ 在分子尺度上连接在一起, 实现了 LMPET 与纳米 SiO₂ 的有机相容。图 5 是 LMPET 与 LMPET-PEG-SiO₂ 的 DSC 曲线, 从中可以看出 PEG 接枝的纳米 SiO₂ 对 LMPET 热性能与结晶性能的影响很小。

图 5a 为降温过程中 LMPET 与 LMPET-PEG-SiO₂ 的 DSC 曲线, 可以看出, 由于 LMPET 分子量较低, LMPET 曲线的放热温度在 225~235℃ 范围内, 放热峰对应的热结晶温度 T_{mc} 为 232.41℃; 而 LMPET-PEG-SiO₂ 曲线代表的 LMPET-PEG-SiO₂ 的放热温度在 215~228℃ 范围内, 放热峰对应的 T_{mc} 为

228.49℃。这表明加入 PEG-SiO₂ 后, LMPET 的结晶温度稍有降低 ($\Delta T_{mc} = 4^\circ\text{C}$), 这是由于前面的结构分析中已经证明纳米 SiO₂ 通过接枝的 PEG 在分子尺度上与 LMPET 连接在一起, 而 Si—O 部分空间位阻较大, 影响了 LMPET 分子链段结晶时的有序排列, 所以使结晶温度 T_{mc} 略有降低。

图 5b 为第二次升温过程中 LMPET 与 LMPET-PEG-SiO₂ 的 DSC 曲线, 可以看出, LMPET 的吸热温度范围为 248~263℃, 吸热峰对应的熔融温度 T_m 为 258.51℃; 而 LMPET-PEG-SiO₂ 曲线的吸热温度范围为 240~260℃, 吸热峰对应的 T_m 为 255.57℃。LMPET 分子与 PEG-SiO₂ 链段共聚后, T_m 略有降低 ($\Delta T_m = 3^\circ\text{C}$), 这是由于柔性的 PEG 链段的加入降低

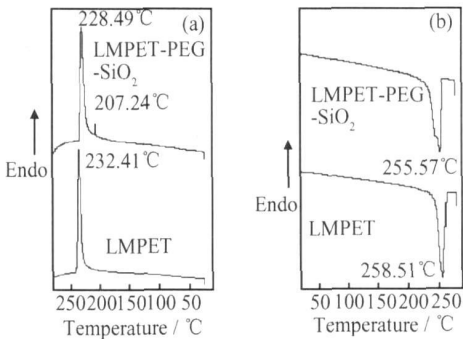


图 5 LMPET 与 LMPET-PEG-SiO₂ 的 DSC 曲线
(a) 降温过程中的放热峰; (b) 第二次升温过程中的吸热峰
Fig 5 DSC curves for LMPET and LMPET-PEG-SiO₂
(a) the 1st cooling curves; (b) the 2nd heating curves

了形成折叠链时所克服的能垒,增加了分子链的柔性,从而使分子链的构象在熔融前后发生变化,即 ΔS 发生变化,故使熔点降低。又由于 PEG-SiO₂ 中采用的 PEG 分子量较低($M_w = 200$),所以对 LMPET 的 T_m 影响较小。

3 结论

(1) 在纳米 SiO₂ 表面包覆 PEG, 制备 PEG-SiO₂ 复合体系, FT-IR 与 XPS 分析证明 PEG 分子链已经结合在 SiO₂ 上。再将 PEG-SiO₂ 加入到 LMPET 中进行共聚, 得到 LMPET-PEG-SiO₂ 复合材料。FT-IR, ¹H-NMR 分析证明 PEG 成功地将 LMPET 与纳米 SiO₂ 在分子尺度上连接在一起。

(2) 与 PEG-SiO₂ 链段共聚的 LMPET 的热性能变化很小, T_{mc} 降低 4℃, T_m 降低 3℃。

(3) PEG 包覆的纳米 SiO₂ 的加入, 对 PET 的结晶温度和熔点的影响很小, 只是稍有降低, 这对于 PET 的加工(如可纺性)是有利的。

参考文献

- [1] KE Yang-chuan, WU Tian-bin, YAN Cun-ji. Dispersion and nucleation for ultrafine particles of silica and silicate in poly(ethylene terephthalate) based composites[J]. China Particology, 2003, 1(6): 247-252.
- [2] HE Jiang-ping, LI Hua-ming, WANG Xia-yu. In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)-SiO₂ nanoparticles[J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 1128-1134.
- [3] 刘海明, 王锐, 张大省. PET/无机纳米粒子复合物的制备及性能[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(3): 15-17.
- [4] 安秋凤, 郭锦. 纳米 SiO₂ 表面改性及其应用在复合材料中的研究

进展[J]. 纳米科技, 2007, (5): 9-14.

- [5] 黄勇, 郭亚昆, 路学成, 等. 纳米二氧化硅的表面改性及其应用进展[J]. 塑料助剂, 2006, 60(6): 1-5.
- [6] 王锐, 武荣瑞, 张大省, 等. PET/纳米 SiO₂ 复合材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 181-184.
- [7] KE Yang-chuan, WU Tian-bin, XIA Yan-feng. The nucleation, crystallization and dispersion behavior of PET-monomodisperse SiO₂ composites[J]. Polymer, 2007, 48: 3324-3336.
- [8] 阮长久, 田兴友, 崔平. PET/SiO₂ 纳米复合材料的结晶和形貌研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 159-162.
- [9] 陆龙. 纳米 SiO₂ 粒子对 PET 结晶过程的影响[J]. 合成技术及应用, 2006, 21(2): 9-12.
- [10] 杨光福, 柯扬船, 刘维康. PET/SiO₂ 纳米复合材料的光学性能和结晶成核行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 94-97, 101.
- [11] 吴嘉麟, 叶忍记, 陈烨. PET/纳米 SiO₂ 的聚合及结晶性能和纺丝性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 22(4): 169-171, 175.
- [12] 李鑫, 仲蕾兰, 顾利霞. 抗静电 PET-PEG 共聚酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 50-53, 57.
- [13] 胡吉, 周光宇, 陈彦模. 相变调温 PET-PEG 嵌段共聚物的性能和结构的研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2006, 32(3): 105-109.
- [14] 钱志勇, 刘孝波, 邓春梅. 可降解 PET/PEG 共聚物的合成[J]. 合成化学, 2001, 9(4): 287-290.

基金项目: 国家重大基础研究 973 前期专项资助项目(2004CC A04800); 国家自然科学基金资助项目(50083001)

收稿日期: 2008-06-17; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 王瑶(1972—), 女, 博士研究生, 副教授, 研究方向为高分子功能复合材料, 联系地址: 青岛市宁夏路 308 号青岛大学化学化工与环境学院(266071)。E-mail: wangyaoqdu@126.com

(上接第 100 页)

- [10] 卢立柱, 谢慧琴, 王兴尧, 等. 水热反萃取合成三氧化二铁纳米粉[P]. 中国专利: CN03105005.0, 2003-02-28.
- [11] 王兴尧, 康晓红, 谢慧琴, 等. 载铁环烷酸-异辛醇-煤油体系异相水热反萃[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(6): 800-803.
- [12] 康晓红, 王兴尧, 谢慧琴, 等. 用水热反萃法制备氧化铁粉末[J]. 材料研究学报, 2003, 17(5): 466-470.
- [13] 王兴尧, 康晓红, 谢慧琴, 等. 水热反萃法制备纳米 α -Fe₂O₃[J]. 应用化学, 2004, 21(7): 655-659.
- [14] WANG XY, KANG XH, XIE HQ, et al. Study of heterogeneous hydrothermal stripping from Iron-loaded naphthenic acid-alcohol kerosene[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2003, 3(2): 109-115.
- [15] WANG XY, HAN JY, YANG GQ, et al. Kinetic study of hy-

drothermal stripping from iron-loaded organic phase[J]. Transactions of Tianjin University, 2007, 13(2): 113-116.

- [16] 李国军, 黄校先, 郭景坤, 等. 醇水法制备纳米晶 NiO 粉体[J]. 功能材料, 2002, 33(4): 398-400.
- [17] 纪守峰, 李桂春. 超细粉体团聚机理研究进展[J]. 中国矿业, 2006, 15(8): 54-56, 90.

收稿日期: 2008-07-05; 修订日期: 2008-08-15

作者简介: 王兴尧(1962—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向: 纳米材料合成与制备, 联系地址: 天津大学化学系(300072)。E-mail: wxylghw@tju.edu.cn