

反应性多面低聚倍半硅氧烷对聚烯烃的改性研究

何富安, 张黎明^{*}, 王冠海, 陈旭东, 伍青, 王海华
(中山大学化学与化学工程学院高分子研究所, 广州 510275)

摘要: 带有可反应功能基团的多面低聚倍半硅氧烷 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, 简称 POSS), 是一类极具应用前景的新型纳米增强剂。本文简要综述了该类纳米增强剂对聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚降冰片烯的改性研究进展。

关键词: 多面齐聚倍半硅氧烷; 聚烯烃; 改性; 纳米复合材料

采用纳米增强剂对聚烯烃材料进行改性, 是提高聚烯烃材料性能、拓宽其应用的有效途径。迄今为止, 已报道的纳米增强剂包括常见的层状硅酸盐、纳米碳酸钙、纳米二氧化硅以及近年出现的碳纳米管和多面齐聚倍半硅氧烷 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, 简称 POSS)。其中, 具有笼形结构的 POSS 纳米增强剂^[1~3] 综合了硅基无机和碳基有机的双重杂化性质, 不仅具有单分散性好、密度低、热稳定性好等优点, 而且具有可剪裁的界面性能包括对非极性或极性小的聚合物基质良好的相容性等, 因而被认为是更为理想的聚烯烃纳米改性剂。本文简要综述了带有可反应功能基团的多面低聚倍半硅氧烷对聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯及聚降冰片烯的改性研究进展。

1 聚乙烯与聚丙烯的改性

最早在这一方面作出报道的是 Tsuchida 等^[4] 学者, 他们首先通过多步反应合成出了含有乙烯基的 POSS 单体 ($R = \text{ethyl}$, $X = (\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$), 然后在茂金属催化剂作用下使该反应性 POSS 单体均聚和使其分别与乙烯、丙烯进行共聚反应, 得到含 POSS 侧基的新型聚烯烃材料, 有关合成路线如图 1 所示; 在共聚物中 POSS 的含量从 17% (wt) 到 25% (wt) 不等, 其中 POSS 含量为 25% (wt) 的共聚物的熔点比相应的单一聚乙烯低 18 °C, 且在空气中的热稳定性要好于相应的单一聚乙烯。

Edward 等^[5] 使用 Ziegler-Natta 催化剂分别催化 4 种含 α -烯烃的 POSS 单体 (如图 2 所示) 与乙烯、丙烯等 α -烯烃进行共聚反应, 虽然 POSS 的存在并没有毒化催化剂的活性中心、降低催化剂的反应活性, 但在各种反应条件下所得产物基本上是均聚物而很少得到含 POSS 的共聚物。他们认为造成这一结果的原因可能是因为 Ziegler-Natta 催化剂活性中心金属的空间位阻阻碍了体积较大的 POSS 大单体进行聚合。

Zheng 等^[6] 则通过两步法制备了聚乙烯 (PE) /POSS 共聚物 (如图 3 所示), 即首先使用 Grubbs 催化剂 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{Pcy}_2)_2$ 通过 ROMP 反应制备了可反应性 POSS 与环辛烯的无规共聚物, 然后通过 $\text{H}_2\text{NNHSO}_2\text{Ar}$ 的还原作用得到含 POSS 的聚乙烯; 热重分析表明, 这种含 POSS 的 PE 无规共聚物在空气中的热分解温度比在相同条件下得到的聚乙烯要高 70 °C。

后来 Zheng 等^[7] 又采用了一种更为简单直接的有效方法, 即在茂金属催化剂 MAO 体系作用下, 使可反应性 POSS 单体分别与乙烯和丙烯发生共聚反应 (有关其制备过程如图 4 所示), 结果发现两种情况下均能得到 POSS 含量很高的共聚产物, 如在改性后的聚乙烯中 POSS 质量百分含量可达 56%, 而在改性后的聚丙烯中 POSS 含量可高达 73%, 其中改性后的 PE 具有较好的热稳定性和热氧稳定性, 尤其是在空气中的分解温度可以比纯聚乙烯高 90 °C。此外, 他们^[8] 还通过 WAXS 研究了 PE/POSS 共聚物的结晶行为与

基金项目: 广东省自然科学基金研究团队项目 (039184-20003038), 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (NCE04-0810);

作者简介: 何富安, 25 岁, 男, 博士研究生, 从事聚烯烃纳米复合材料的研究。

* 联系人, E-mail: ceszhlm@zsu.edu.cn

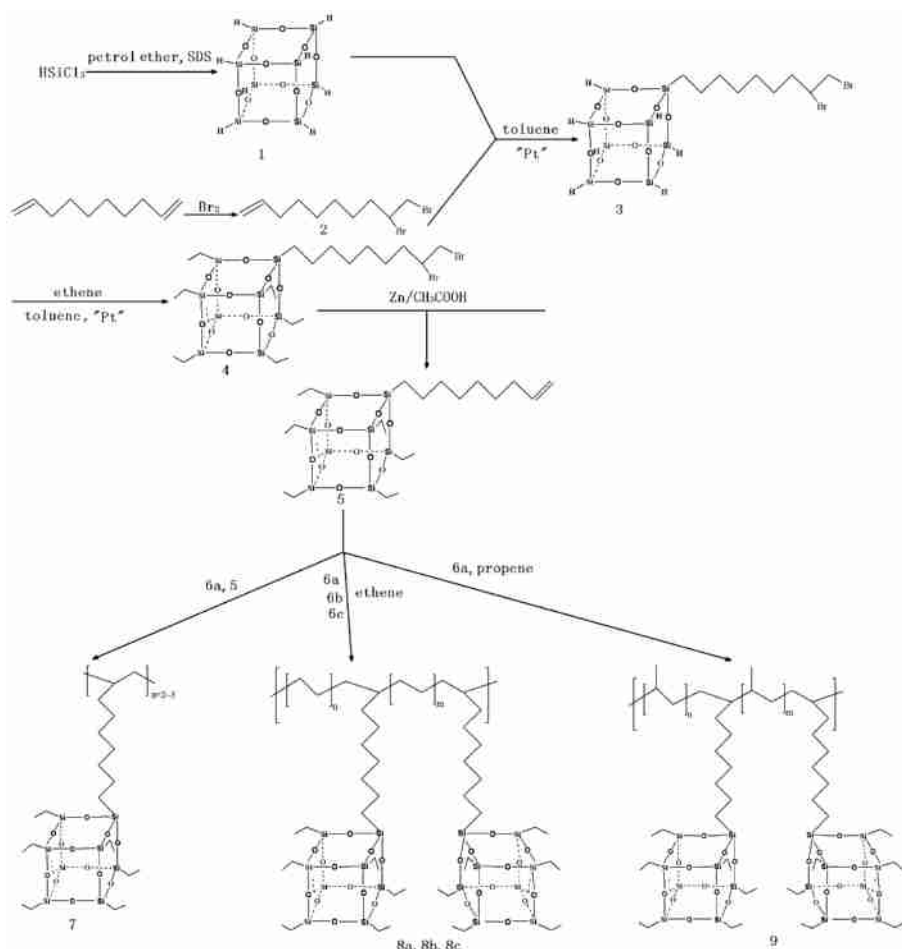


图 1 反应性 POSS 单体的合成、均聚及其与乙烯和丙烯共聚路线

Figure 1 Synthesis routes for the preparation of reactive POSS monomer and its homopolymerization as well as its copolymerization with ethene and propene

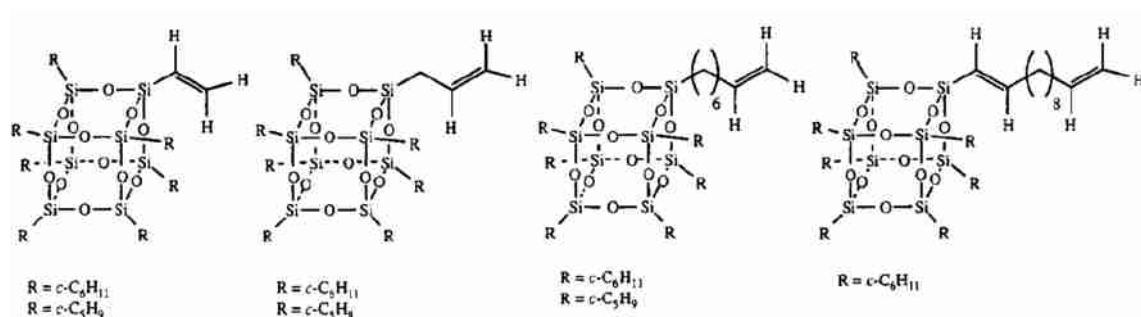


图 2 含 α -烯烃的 POSS 单体

Figure 2 POSS monomer containing α -olefin

共聚物高温橡胶态高弹区的出现、尺寸稳定性以及热稳定性之间的联系,研究表明聚乙烯和侧基的 POSS 纳米粒子都存在结晶行为而且相互影响。一方面,POSS 的存在降低了聚乙烯组分的结晶度,使其变得更小和更无序;另一方面,POSS 纳米粒子由于聚乙烯高分子链的存在而被约束在一定的空间区域中进行结晶,可能形成了二维各向异性的片状结晶而非三维结晶,当对共聚物进行拉伸后,这一结晶行为在升温时(熔点以下)更为明显,因而导致了高温橡胶态高弹区的出现。Waddon 等^[9]也对 PE/POSS 的结晶行为进行了研究,认为可以通过不同的结晶方式来控制共聚物的结晶行为。当对共聚物进行熔融降温后,PE 和

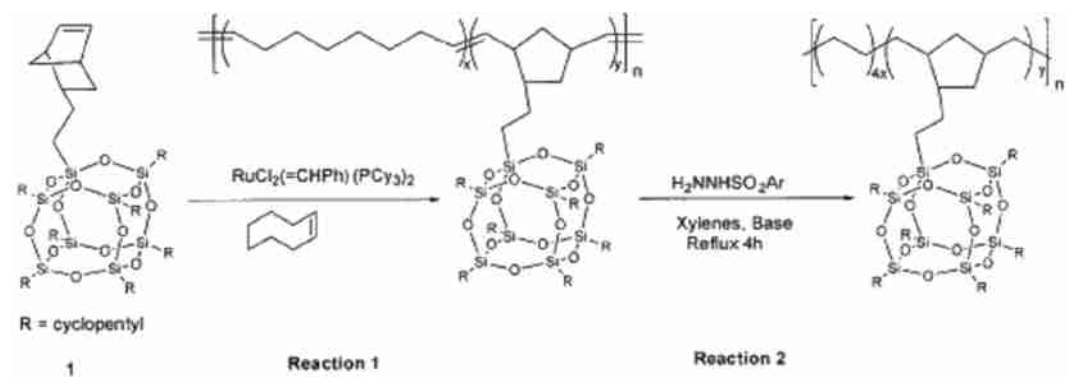


图 3 PE-POSS 共聚物的两步合成路线

Figure 3 Two-step synthetic route for preparing PE/POSS copolymers

POSS 各自结晶, 形成自组装两相结晶结构, 由于 POSS 通过共价键与 PE 相连, 从而抑制了晶体沿着各个方向均匀生长, 因而得到的是各向异性的结晶。在用溶液法对共聚物进行溶解结晶的时候, 发现 POSS 的结晶受到了较大的限制, 而 PE 的结晶则未受多大影响。

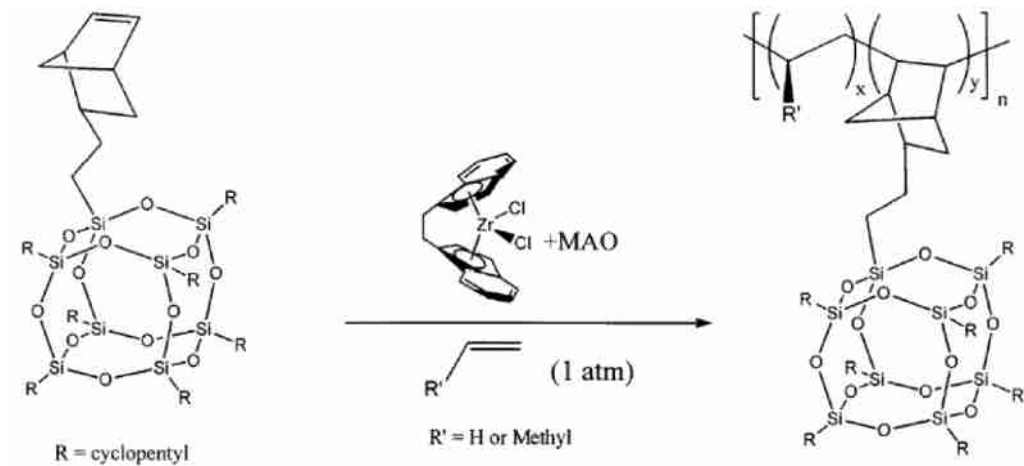


图 4 茂金属催化的乙烯或丙烯与反应性 POSS 单体的共聚

Figure 4 Metallocene-catalyzed copolymerization of ethylene or propylene with reactive POSS monomer

2 聚苯乙烯的改性

Haddad 等^[10]通过自由基溶液聚合方式, 以含苯乙烯取代基的 POSS 大单体与 4-甲基苯乙烯为原料、AIBN 作为引发剂, 制备了经 POSS 改性后的聚苯乙烯(PS), 有关合成路线如图 5 所示。由于 POSS 的引入, PS 的溶解性能和热稳定性得到较大改善。他们还对复合材料的流变行为进行了研究^[11], 发现当 POSS 含量较低时, 其流变行为与单一聚苯乙烯相似; 随着 POSS 含量的增加, 复合材料在高温下出现橡胶态高弹区, 但并没有终止区域的出现, 这表明 POSS 侧基之间的相互作用限制了聚合物链的运动, 从而在某种程度上稳定了复合材料的高温弹性行为, 并提高了复合材料的玻璃化温度。

Haddad 等^[12]还通过自由基本体聚合制备了苯乙烯与含苯乙烯取代基 POSS 的共聚物, 并用动态力学分析仪对产物进行了表征, 有关制备路线如图 6 所示。DMA 的研究结果表明温度在 30℃以上的时候, 惰性取代基为环戊基和环己基的 POSS 共聚物模量要高于惰性取代基为异丁基的 POSS 共聚物和聚苯乙烯, 并且它们玻璃温度也存在着差异, 异丁基取代为 120℃, 苯乙烯为 129℃, 环戊基取代为 131℃, 环己基取代为 138℃, 这说明 POSS 的惰性有机取代基团对复合材料的性能有较大的影响。

Zheng 等^[13]通过茂金属催化剂 MAO 体系催化苯乙烯和含苯乙烯取代基的 POSS 单体共聚合, 得到的

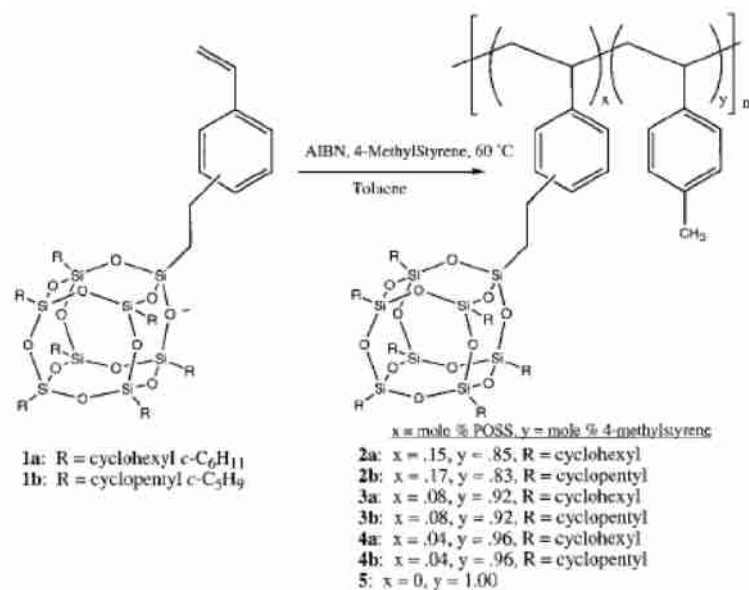


图 5 通过自由基溶液共聚改性

Figure 5 Modification by free radical solution copolymerization

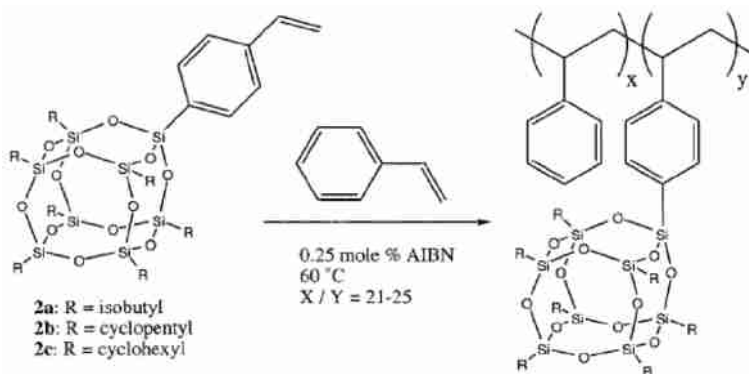


图 6 通过自由基本体共聚改性

Figure 6 Modification by free radical bulk copolymerization

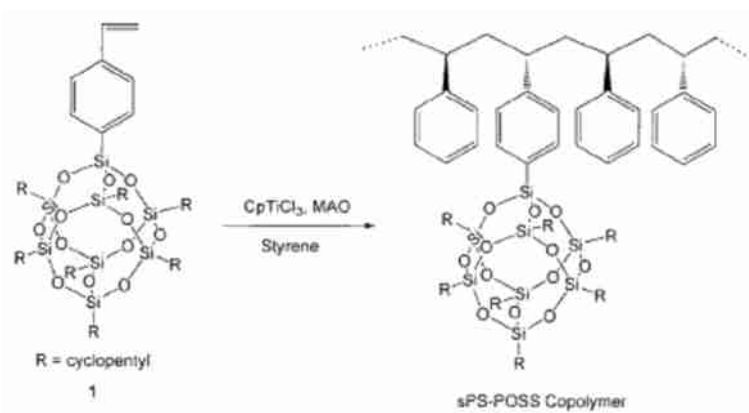


图 7 通过配位共聚改性

Figure 7 Modification by coordination copolymerization

产物为间规聚苯乙烯连接有 POSS 侧基的无规共聚物, 如图 7 所示。核磁数据表明聚苯乙烯具有较高的

等规度,并且 POSS 的最高共聚含量可达 24%(wt);热重分析表明共聚物的热稳定性有较大的提高。

Cardoen^[14] 等利用另外一种间接的方法来实现 POSS/聚苯乙烯纳米复合材料的制备。他们首先用阴离子聚合制备了含有羟基功能基的聚苯乙烯,然后再与含有异氰酸基的 POSS 反应得到含有 POSS 的聚苯乙烯杂化材料,其制备过程如图 8 所示。热重分析表明,在氮气气氛下 POSS/PS 杂化材料的稳定性不如 PS 稳定,这是由于杂化材料含有易分解的—NHCO₂—基团,而在空气气氛下 POSS/PS 杂化材料却比 PS 稳定很多,这可能是因为杂化材料的表面在空气加热过程中形成了一层硅氧层,从而阻止了材料的进一步氧化。除了低分子量的 POSS/PS 共聚物外,其它较高分子量共聚物的玻璃化温度与羟基聚苯乙烯相比较并没有很大的差别,这表明当聚苯乙烯的分子量足够高时,POSS 端基与聚苯乙烯链是互相隔离的。WAXS 的研究表明,随着 POSS 含量的增加,POSS 的晶体尺寸增大,同时随着聚苯乙烯链长度的增大,POSS 的结晶受到抑制。

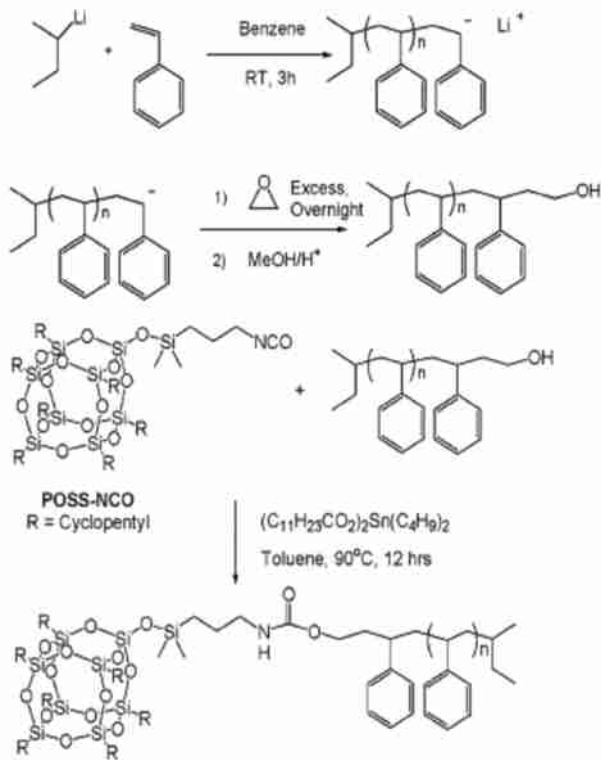


图 8 通过侧基反应改性
Figure 8 Modification by lateral group reaction

3 聚降冰片烯的改性

降冰片烯(双环[2,2,1]庚-2-烯)及其衍生物可以通过 3 种方式进行聚合。不同的聚合方式将得到具有不同结构和性质的降冰片烯聚合物。其中一种聚合方式称为降冰片烯开环易位聚合(ROMP),所得聚合物链中仍含有双键,可以通过氢化或交联加工成不同用途的材料;另一种聚合方式为阳离子聚合,一般采用 EtAlCl₂ 作为引发剂,所得产物为低相对分子质量的降冰片烯齐聚物;第三种方式为自由基聚合,所用引发剂一般为偶氮二异丁腈、过氧乙酸叔丁酯或过氧戊酸叔丁酯。

Lichtenhan^[15] 通过 ROMP 法制备了含降冰片烯基的 POSS 与降冰片烯的共聚物,反应路线如图 9 所示。他们研究了共聚物力学松弛行为以及微结构,发现 POSS 的共聚含量以及其四周的惰性基团都对共聚物的物理性能存在着影响。随着 POSS 含量的增加,共聚物的 α 转变温度升高,其中 POSS(a) 的影响比 POSS(b) 的影响大。尽管在室温时 POSS 共聚物的储能模量只有轻微的提高,但当温度在 β 转变温度以

下的时候, *POSS* 的存在对储能模量的增强作用明显; *WAXS* 研究结果表明, 引入 *POSS(a)* 的改性聚降冰片烯保持了与降冰片烯均聚物相类似的无定形结构特征, 而引入 *POSS(b)* 的改性聚降冰片烯则存在一定的有序结构。

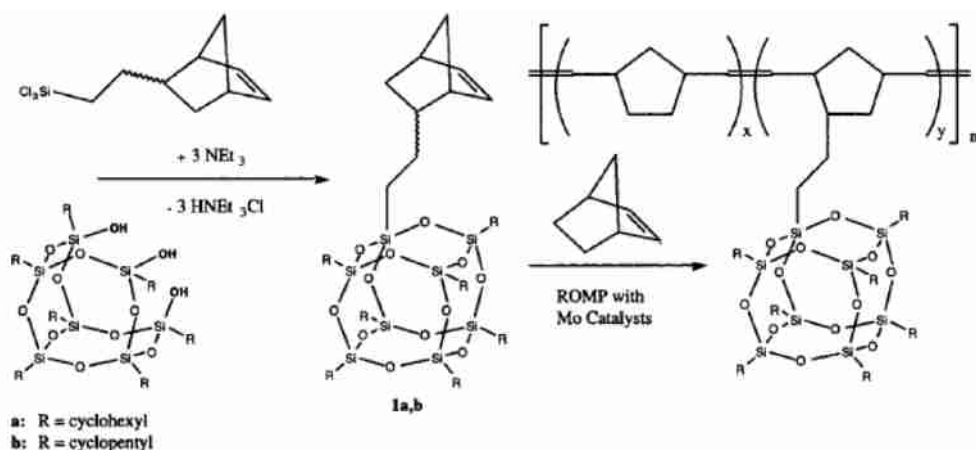


图9 含降冰片烯基 POSS 大单体的合成及其与降冰片烯的共聚

Figure 9 Synthesis of the POSS-norbornyl macromers and copolymerization with norbornene

Bharadwaj 等^[16] 通过分子动力模拟对反应性 *POSS* 降冰片烯共聚物进行了研究, 体积-温度行为和 *WAXD* 的研究结果与文献^[5] 报道的结果非常吻合; 对 *POSS* 组分在共聚物中所起到的作用进行模拟, 发现与降冰片烯均聚物相比, 共聚物的玻璃化温度提高, 分子链的运动受阻, 弹力、体积与剪切模量都相应地提高; 进一步研究表明, 如果开始时 *POSS* 是均匀分散在基体之中的, 那么在整个模拟过程中 *POSS* 并没有进行积聚的趋势, 而在所有的模拟温度范围内 *POSS* 组分的均方位移都很小, 从而阻碍了高分子链段的运动、在宏观上表现出对材料性能的增强效果。由此研究得出, *POSS* 组分的增强作用在于它在基体中的锚点效应而非积聚结晶作用的结果。

4 展望

采用反应性 *POSS* 纳米增强剂对聚烯烃进行改性, 可在一定条件下得到性能优良的新型聚烯烃纳米复合材料; 其中, *POSS* 无机粒子能以分子级的水平分散在聚烯烃基体之中, 这对提高聚烯烃材料的热稳定性、力学性以及改善其结晶和流变行为等均有重要作用。目前, 该领域研究主要集中在复合材料的制备和性能表征上, 预计进一步的工作将集中在 *POSS* 纳米粒子与聚烯烃基体之间的界面相互作用以及材料结构优化方面。显然, 反应性 *POSS* 纳米粒子的出现为高性能聚烯烃纳米复合材料的制备开辟了新途径, 将具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 陈旭东, 毛妮娜, 王冠海, 张黎明. 功能材料, 2004, 35(增刊): 2051~2056
- [2] 卢婷利, 梁国正, 宫兆合, 任鹏刚, 张增平. 高分子通报, 2004, (1): 15~20
- [3] Joshi M, Butola B S. Polymer, 2004, 45: 4953~4968
- [4] Tsuchida A, Bolh C, Semetz F G, Frey H, Mulhaupt R. Macromolecules, 1997, 30: 2818~2824
- [5] Shockey E G, Bolf A G, Jones P F, et al. Appl Organomet Chem, 1999, 13: 311~327
- [6] Zheng L, Farnis R J, Coughlin E B. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 2920~2928
- [7] Zheng L, Farnis R J, Coughlin E B. Macromolecules, 2001, 34: 8034~8039
- [8] Zheng L, Waddon A J, Farnis R J, Coughlin E B. Macromolecules, 2002, 35: 2375~2379
- [9] Waddon A J, Zheng L, Farnis R J, Coughlin E B. Nano Lett, 2002, 2: 1149~1155
- [10] Haddad T S, Lichtenhan J D. Macromolecules, 1996, 29: 7302~7304
- [11] Romo-Uribe A, Mather P T, Haddad T S, Lichtenhan J D. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998, 36: 1857~1872

- [12] Haddad T S, Viers B D, Phillips S H. *J Inorg Organomet Polym*, 2001, 11: 155-164.
- [13] Zheng L, Kasi RM, Farnis R J, Coughlin E B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 885 ~ 891.
- [14] Cardoen G, Coughlin E B. *Macromolecules*, 2004, 37: 5123 ~ 5126.
- [15] Mather T, Jeon H G, Romo-Uribe A, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 1194 ~ 1203.
- [16] Bharadwaj R K, Berry R J, Farmer B L. *Polymer*, 2000, 41: 7209 ~ 7221.

Modification of Polyolefin by Reactive Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

HE Fu-an, ZHANG Li-ming^{*}, WANG Guan-hai, CHEN Xu-dong, WU Qin, WANG Hai-hua
(*Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan (SunYat-Sen) University, Guangzhou 510275, China*)

Abstract: Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) with reactive functional groups are a new kind of nanoreinforcing agents with wide potential applications. In this article, the advances in the modification of polyethylene, polypropylene, polystyrene and polynorbornene by using reactive POSS were briefly reviewed with 16 references.

Key words: Polyhedral oligomeric silsesquioxanes; Polyolefin; Modification; Nanocomposites

(上接第 19 页)

- [54] Wang X, Samuelson L A, et al. *Materials Research Society Symposium-Proceedings*, 2002, 708: 403 ~ 408.
- [55] 安林红, 王跃. 当代石油石化, 2002, 10: 41 ~ 45.
- [56] 姚海霞, 赵庆章, 邓新华. 纺织科学研究, 2003, 4: 1 ~ 5.

Electrospinning of Polymers

LI Yan^a, HUANG Zheng-ming^b
(*a School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;*
b School of Aeronautics, Astronautics and Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Electrospinning is recognized as a new processing method to prepare nanofibers by emitting and stretching of polymer solution or melts under the electric field. The electrospun textiles possess many advantages such as small pore size, high surface area, very small and even diameters, and high ratios between lengths to diameter, which endow the electrospun nanofibers a broad application. Presently, the study of electrospinning nanofibers has received much attention around the world. In this paper, the equipments of electrospinning, the basic principles of electrospinning, and the research development of electrospun nanofibers were reviewed. Meanwhile, the applications of the electrospun nanofibers in many fields were introduced. At last, the development directions and foregrounds of the electrospun nanofibers were prospected.

Key words: Electrospinning; Nanofibers; Polymer