

文章编号: 1006-9941(2009)04-0442-04

P(MMA/EA)/PEG-TPE 半互穿网络聚合物的合成

菅晓霞, 肖乐勤, 周伟良, 徐复铭

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:为提高聚甲基丙烯酸甲酯/聚乙二醇聚氨酯(PMMA/PEG-TPE)半互穿网络聚合物的相容性,探索了在 PEG-TPE 中将甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸乙酯(EA)共聚形成 P(MMA/EA)/PEG-TPE 半互穿网络聚合物(S-IPN)。红外光谱和核磁共振氢谱分析表明丙烯酸酯基本反应完全,PEG-TPE 的单体转化率达到 89%;动态热机械分析(DMA)显示 P(MMA/EA)/PEG-TPE 的玻璃化转变温度峰较同组成比例的 PMMA/PEG-TPE 内移,甚至在组成比为 10/90,30/70 的体系中形成了单一的玻璃化转变峰,且扫描电镜(SEM)中表面形貌也变得较柔顺,表明体系的相容性和互穿程度进一步提高。

关键词:材料科学;半互穿网络聚合物;聚丙烯酸乙酯;核磁共振;扫描电子显微镜(SEM)

中图分类号: TJ55; TQ316.6

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.016

1 引言

发射药的力学性能和工艺性能主要依靠粘结剂来调节,通过减小固体填料的颗粒度并进行合理的级配,使固体填料与粘结剂有很好的结合力,避免应力集中以获得良好的界面性质和力学性能^[1-2]。

互穿网络技术是 20 世纪 80 年代发展起来并迅速得到推广的一种新型聚合物共混改性技术^[3-4],这种技术所制备产品的优异性能已被广泛认可。随着互穿网络聚合物(IPN)在理论与应用方面的不断深入与成熟,其应用于固体火箭推进剂中的报道愈来愈多^[5-8]。但是大多数 IPN 是微观相分离的,互穿仅发生在相交界面处。这是由于在热力学上,体系的两组分是不相容的。在 IPN 形成过程中,相对分子质量不断增加,为达到热力学平衡,会不断地产生相分离,导致两个单组分相生成^[9],这种不相容在聚氨酯与 PMMA 互穿体系中普遍存在,如甘油改性蓖麻油聚氨酯,聚环氧丙烷聚氨酯,丁羟聚氨酯和聚碳酸亚内酯型聚氨酯^[10-11]等,由于相容性差,两相间表面张力高,导致表面结合能低而影响其性能^[12],国外对改善 IPN 相容性的研究很多,如通过对聚合物分子链进行接枝改性或共聚等,在形貌相容和热力学相容方面取得了很大进展^[13-16],国内的研究则相对较少^[17-18]。

本工作首先制备了用于发射药的聚乙二醇基聚氨酯(PEG-TPE)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)半互穿网

络聚合物,并在此基础上,进一步尝试使甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸乙酯(EA)共聚,生成既具有 PMMA 刚性链段,又具有 PEA 柔性链段的丙烯酸酯聚合物 P(MMA/EA),借助其中 PEA 链段的柔顺性,与 PEG-TPE 链形成物理缠结,互锁,得到半互穿网络聚合物 P(MMA/EA)/PEG-TPE,并对改性前后的相关性进行了比较。

2 实验部分

2.1 实验原料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),分析纯, Sigma-Aldrich;聚乙二醇(PEG),相对分子质量 1500,化学纯, SCRC 国药集团化学试剂有限公司;乙二醇(EDO),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;丙烯酸乙酯(EA),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

2.2 样品制备

将 PEG 在 90 °C 下抽真空 1.5 h,在装有搅拌器、冷凝管、温度计的四颈瓶中,加入 MDI,在同样温度下反应 2 h,降温至 60 °C,按一定质量比,将 MMA、EA(MMA : EA = 2 : 1,质量比,下同)、BPO 和 EDO 加入反应器中并反应 0.5 h,待体系达到一定粘度出料,70 °C 烘 1 d,120 °C 烘 4 d,得到 P(MMA/EA)/PEG-TPE 半互穿网络聚合物试样,其中 A/B = P(MMA/EA)/PEG-TPE,按重量比计,以下同。

收稿日期:2008-09-16;修回日期:2008-11-18

作者简介:菅晓霞(1980-),女,博士研究生,研究方向为高分子材料改性研究。e-main: jxx259@yahoo.com.cn

2.3 仪器测试

傅立叶变换红外光谱 (FTIR): Bruker Tensor 27 傅立叶红外光谱仪,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 20 次。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$): Bruker DRX-300MHz 核磁共振仪,氘代 THF 为溶剂,TMS 为内标。

动态力学性能测试 (DMA): 采用 DMA Q800 V7.0 Build 113 测试样品的损耗模量、储能模量及损耗正切 ($\tan\delta$),温度范围为 $-100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$,频率 1 Hz ,升温速率 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

扫描电子显微镜 (SEM): 将试样的断面采用 JSM-6380LV 扫描电子显微镜,经表面喷金后进行测试。

3 结果与讨论

3.1 傅立叶变换红外光谱 (FTIR)

为了对 PMMA 和 P(MMA/EA) 体系的特征进行比较,进行了 FTIR 测试,结果如图 1 所示,其中 S-IPN 中 A/B = 50/50。

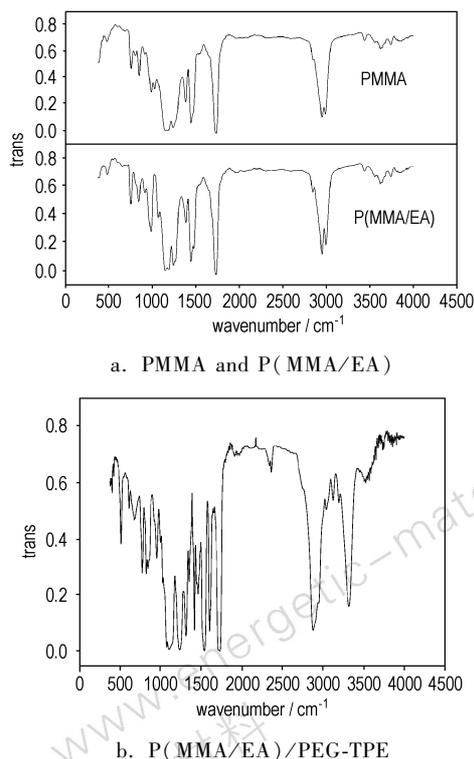


图 1 体系的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of PMMA, P(MMA/EA) and P(MMA/EA)/PEG-TPE

从图 1 中可以看出,PMMA 和 P(MMA/EA) 的特征峰没有明显差别,这是由于 PMMA 和 PEA 的出峰位置基本一致,在 1750 cm^{-1} 是酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, $\text{C}-\text{O}$ 的特征峰出现在 $1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, 1250 cm^{-1} 处

是甲酯基的 OCH_3 振动峰,唯一不同之处是在图 (1b) 中 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 由于 OC_2H_5 的出现峰变宽。

在图 1b 中, $3420\sim 3220\text{ cm}^{-1}$ 和 $1740\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是一 NH 和 CO 伸缩振动峰, P(MMA/EA) 中 PMMA 和 PEA 的羰基峰也都在 1750 cm^{-1} 处,在 $3050\sim 3020\text{ cm}^{-1}$ 处观察到的相对较弱的峰表明 MDI 苯环的存在, 1604 cm^{-1} 附近是氢键键合的氨基脲的羰基, P(MMA/EA) 的特征峰在图 (1b) 中也可见到,通过 FTIR 吸收峰表明体系中存在 PEG-TPE 和 P(MMA/EA)。

3.2 核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$)

为了进一步表征体系中各物质的反应程度,对 MMA/EA 混合物及合成的 S-IPN 进行了核磁共振氢谱的测试,结果如图 2 和 3 所示,图中各峰的归属见表 1。

图 3 中,由于所采用的 S-IPN (A/B = 30/70) 中 P(MMA/EA) 含量相对较少,所以出峰的强度远没有 PEG-TPE 明显。在 $(5.5\sim 7.5)\times 10^{-6}$ 之间的双键峰在反应后消失,表明丙烯酸酯基本反应完全。PEG-TPE 的特征 NHCO 的峰面积为 1.0,苯环的两个峰面积分别为 2.190 和 2.306,根据计算:

$$\frac{\text{NHCO}}{\text{苯环}} = \frac{1.0/1}{(2.190 + 2.306)/4} = 0.89$$
 ,表明 NCO 转化率达到 89%,基本上都参与了反应。

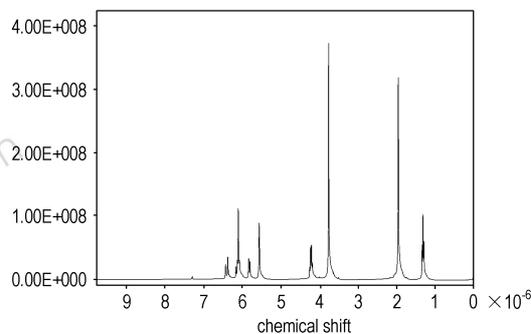


图 2 MMA/EA (2/1, 质量比) 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图
Fig. 2 $^1\text{H NMR}$ spectrum of MMA/EA (2/1, mass ratio)

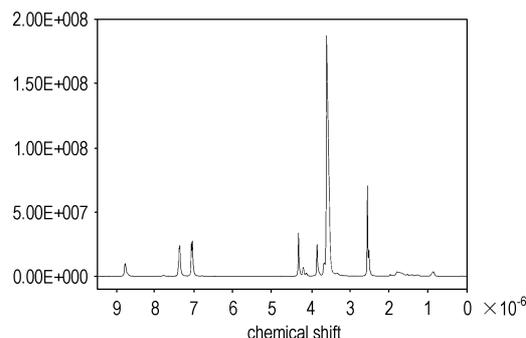


图 3 S-IPN 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图
Fig. 3 $^1\text{H NMR}$ spectrum of S-IPN

表1 MMA/EA 和 S-IPN 中质子的化学位移

Table 1 The displacement of proton in MMA/EA and S-IPN

material		$\delta/10^{-6}$	area
EA	—C=C—	6.4, 6.1, 5.8	1.0, 3.1, 1.0
	—OCH ₂ —	4.2	1.9
	—CH ₃	1.3	2.8
MMA	—C=C—	6.1, 5.6	3.1, 1.9
	—OCH ₃	3.8	6.1
	—CH ₃	2	6.4
PEG-TPE	—NHCO—	8.8	1.0
		7.4, 7.0	2.2, 2.3
	—CH ₂ —	3.8	1.2
P(MMA/EA)	—OCH ₂ CH ₂ O—	3.6	14.2
	—OCH ₂ —	4.3	1.3
	—CH—	0.8	0.5

3.3 动态力学性能测试(DMA)

对体系进行了动态力学性能测试,通过玻璃化转变温度峰位置的变化,考察体系的互穿程度,结果如图4和图5所示。

图4上半部分是PMMA与PEG-TPE形成的半互穿体系的损耗因子与温度关系图,各个组成都有两个独立的玻璃化转变温度,对应于 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是PEG-TPE软段的玻璃化转变温度,在 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是PMMA的玻璃化转变温度,在曲线的两峰之间出现了一个很深的谷,说明PMMA和PEG-TPE在微观上分相明显,相容性不好;而下半部分是P(MMA/EA)与PEG-TPE半互穿体系的损耗因子与温度关系图,从图中可见相对于前面的体系,玻璃化转变温度都有内移, A/B组成比为10/90和30/70的试样只有一个玻璃化转变温度,具有均相体系的特征,可能由于MMA与EA的共聚物P(MMA/EA)的链段较为柔顺,与PEG-TPE链发生缠结、互锁,增进了互穿程度,从而形成了均相体系。而A/B=50/50的体系中,PEG-TPE的 $T_g = -2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, PMMA的 $T_g = 82.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对PMMA/PEG-TPE体系向中间靠拢,且峰值强度降低,也说明形成了半互穿网络。

在图5中, A/B体系的储能模量较PMMA/PEG-TPE的有所降低,这是由于PMMA中有一个和 α 碳相连的甲基,由于空间阻碍大,链旋转较困难,因此玻璃化转变温度高,储能模量也高,而PEA和 α 碳相连的是氢原子,阻碍较少,链旋转容易,有较好的柔顺性,因此玻璃化转变温度较低,储能模量也低。

3.4 扫描电子显微镜(SEM)

将体系的断面进行扫描电镜测试,观察PMMA/PEG-TPE和P(MMA/EA)/PEG-TPE表面形

貌,结果如图6所示。

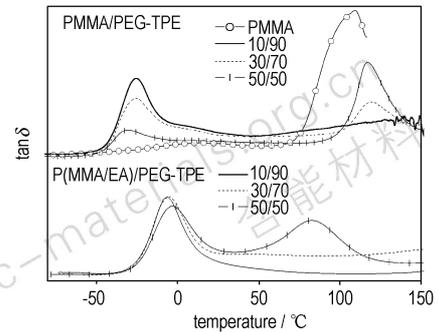
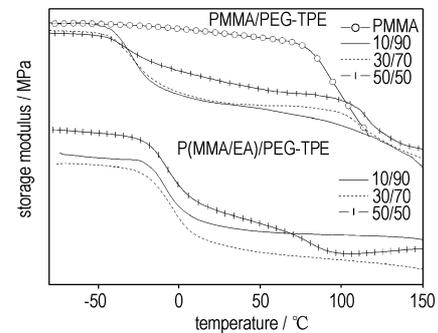
图4 体系 $\tan\delta$ 与温度关系图Fig. 4 The relationship between dynamic $\tan\delta$ and temperature

图5 体系储能模量与温度关系图

Fig. 5 The relationship between storage modulus and temperature

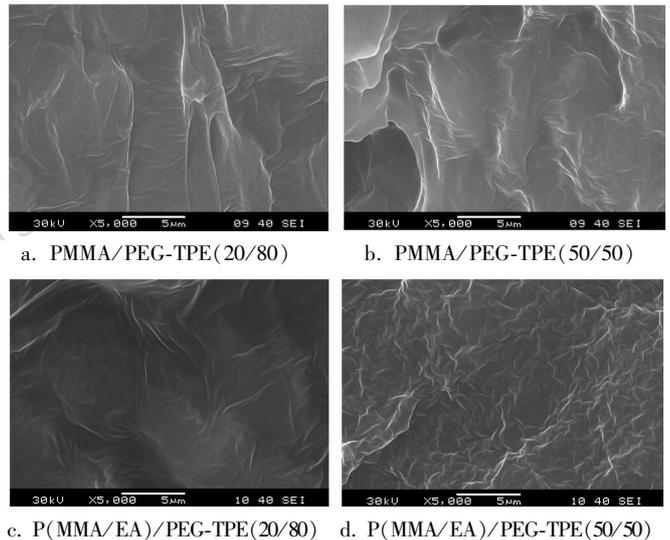


图6 S-IPN断面的扫描电镜图

Fig. 6 SEM photographs of fracture surface of S-IPN

由图6可见,PMMA/PEG-TPE(图6a和图6b)的表面形貌较僵硬,在各自组成条件下,形貌显示一个层状结构,有相当大的相区尺寸,而将PMMA与PEA共聚后,P(MMA/EA)/PEG-TPE断面(图6c和图6d)由原来较硬变得较柔顺,主要是由于P(MMA/EA)链的柔顺性较PMMA链好,因而更易发生迁移,链的迁移

必然会受到链间引力(表现为本体粘度及网络相互缠结)的阻碍,起着强迫互容的作用,从而增进了分子间相互贯穿和锁结,使相分离程度比 PMMA/PEG-TPE 体系要低得多。在动态力学(DMA)谱图上表现出较原来同样组成比的 PMMA/PEG-TPE 的玻璃化转变温度峰向中间靠拢,甚至只形成一个玻璃化转变温度峰。

4 结 论

(1) FTIR 分析结果显示 P(MMA/EA) 和 PEG-TPE 的特征峰在 S-IPN 中都存在,这在 ^1H NMR 图谱进一步得到证实,且 MMA/EA 中双键的特征峰在反应生成 S-IPN 后消失,表明丙烯酸酯基本反应完全,而 PEG-TPE 的转化率达到 89%。

(2) 在 PEG-TPE 中将 MMA 和 EA 共聚,形成的 P(MMA/EA)/PEG-TPE 半互穿网络聚合物,其玻璃化转变温度峰较同样组成比的 PMMA/PEG-TPE 的玻璃化转变温度峰向中间靠拢,甚至在 A/B 组成比为 10/90,30/70 的体系中形成了单一的玻璃化转变峰,表明由原来的两相体系变成了互穿程度更高的均相体系,且表面形貌也变得较柔顺。

参考文献:

- [1] 赵毅,黄振亚,刘少武,等. 改善高能硝胺发射药力学性能研究[J]. 火炸药学报,2005,28(3): 1-3.
ZHAO Yi, HUANG Zhen-ya, LIU Shao-wu, et al. Study of improving mechanical performance of high-energy nitroamine propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2005, 28(3): 1-3.
- [2] Catherine K B, Krishnan K, Ninan K N. A DSC study on cure kinetics of HTPB-IPDI urethane reaction[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 59: 93-100.
- [3] 俞国星,范晓东,张翔宇. 高能固体推进剂用粘合剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2006,15(8): 37-41.
YU Guo-xing, FAN Xiao-dong, ZHANG Xiang-yu, et al. Research progress of binders used in solid propellant [J]. *China Adhesives (Zhongguo Jiaoniantji)*, 2006, 15(8): 37-41.
- [4] 高建宾,陶永杰,张宏元. GAP型 PU/PMMA 聚合物互穿网络的力学性能研究[J]. 化学推进剂及高分子材料,2003,6(1): 31-34.
GAO Jian-bin, TAO Yong-jie, ZHANG Hong-yuan. Study on mechanical properties of PU (CAP)/PMMA IPN [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2003, 6(1): 31-34.
- [5] Parthiban S, Raghunanadan B N, Sampat R Jian. Interpenetrating polymer networks as binders for solid composite propellants [J]. *Defence Science Journal*, 1992, 42(3): 147-156.
- [6] 宋雪晶,罗运军,柴春鹏. 超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿聚合物网络的形态和力学性能[J]. 含能材料,2008,16(1): 26-28.
SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, CHAI Chun-peng. Morphology and mechanical properties of hyperbranched polyester/HTPB polyester IPN [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 26-28.
- [7] 宋雪晶,罗运军,柴春鹏. 超支化聚酯对以 HTPB 为基的聚氨酯胶片力学性能的影响[J]. 含能材料,2007,15(4): 352-355.
SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, CHAI Chun-peng. Effects of hyperbranched polyester on mechanical properties of HTPB polyurethane elastomer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 352-355.
- [8] 张磊,初立秋,谭惠民. 甲基丙烯酸 B 酯改善以 HTPB 为基聚氨酯互穿聚合物网络的工艺性能与力学性能[J]. 火炸药学报,2006,29(1): 40-43.
ZHANG Lei, CHU Li-qiu, TAN Hui-min. Improvement on technological and mechanical properties of HTPB based PU IPN by PBMA [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 40-43.
- [9] 钟发春. 聚氨酯/聚硅氧烷 IPN 阻尼弹性体研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院,2001.
ZHONG Fa-chun. Studies on polyurethane/polysiloxane IPNs damping elastomers [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2001.
- [10] Vilas Athawale, Suresh Kolekar. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane polymethyl methacrylate [J]. *Eur Polym J*, 1998, 34(10): 1447-1451.
- [11] 王东山,余爱芳,何树杰,等. 聚碳酸亚丙酯型聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯互穿网络聚合物的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2000,16(4): 135-138.
WANG Dong-shan, YU Ai-fang, HE Shu-jie, et al. Studies on poly(propylene carbonate) polyurethane/poly(methyl methacrylate) IPNs [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2000, 16(4): 135-138.
- [12] 赵菲,史新妍,于建,等. 热塑性聚氨酯共混物的增容方法[J]. 橡塑技术与装备,2005,31(10): 26-31.
ZHAO Fei, SHI Xin-yan, YU Jian, et al. Solubilizing method of thermoplastic polyurethane copolymer [J]. *China Rubber/Plastic Technology and Equipment*, 2005, 31(10): 26-31.
- [13] Gomza Yu P, Klepko V V, Lipatov Yu S. Sequential semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polystyrene [J]. *Polymer Science Series A*, 2008, 50(9): 1630-1640.
- [14] Babkina N V, Lipatov Yu S, Alekseeva T T, et al. Effect of spatial constraints on phase separation during polymerization in sequential semi-interpenetrating polymer networks [J]. *Polymer Science Series A*, 2008, 50(7): 1231-1241.
- [15] M salmerón Sánchez, G Gallego Ferrer, C Torregrosa Cabanilles, et al. Forced compatibility in poly(methyl acrylate)/poly(methyl methacrylate) sequential interpenetrating polymer networks [J]. *Polymer*, 2001, 2: 10071-10075.
- [16] Samuel Edgecombe, Per Linse. Monte Carlo simulation of two interpenetrating polymer networks: Structure, swelling, and mechanical properties [J]. *Polymer*, 2008, 49: 1981-1992.
- [17] 何春清,戴益群,张少平,等. 互穿网络聚合物的自由体积特性[J]. 武汉大学学报(自然科学版),2000,46(1): 63-66.
HE Chun-qing, DAI Yi-qun, ZHANG Shao-ping, et al. Free volume properties of interpenetrating polymer networks probed by positron annihilation [J]. *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)*, 2000, 46(1): 63-66.
- [18] LU Yong-shang, ZHANG Li-na, ZHANG Xu-feng, et al. Effects of secondary structure on miscibility and properties of semi-IPN from polyurethane and benzyl konjac glucomannan [J]. *Polymer*, 2003, 44: 6689-6696.

(下转 454 页)

- RDX-CMDB propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 47-49.
- [6] 刘所恩, 赵凤起, 李上文, 等. 改性双基推进剂主要组分的高压热分解特性 [J]. *火炸药学报*, 1998 (2): 27-30.
- LIU Suo-en, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Thermal decomposition characteristics of several main ingredients used in CMDB propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 15(4): 301-304.
- [7] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 等. 高氯酸铵与 HMX 和 RDX 的相互作用 [J]. *推进技术*, 2000, 21(6): 70-73.
- LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. Interaction of ammonium perchlorate with HMX and RDX during decomposition [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(6): 70-73.

Effects of DNP on Thermolysis and Combustion Characteristics of CMDB Propellant

QI Xiao-fei, YAN Qi-long, WANG Han, ZHANG La-ying

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The effects of 1, 4-dinitropiperazine (DNP) on the combustion characteristics and thermolysis of CMDB propellants were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and burning rate test. Results show that the thermolysis of RDX in propellants are affected obviously by DNP, and the burning rate and pressure index of CMDB propellants decrease with the increasing of DNP content. These phenomena become more evident when the pressure is 12-18 MPa. In addition, when the DNP content increases to 20% (DN3), there is an extra thermal decomposition peak of DNP which is separated from the main exothermic peak, and there is a lower exothermic peak beside it with the pressure increasing to 9 MPa.

Key words: physical chemistry; 1, 4-dinitropiperazine (DNP); modified double base propellant (CMDB); PDSC; combustion characteristic

(上接 445 页)

Synthesis of P(MMA/EA)/PEG-TPE Semi-Interpenetrating Polymer Networks

JIAN Xiao-xia, XIAO Le-qin, ZHOU Wei-liang, XU Fu-ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: P(MMA/EA)/PEG-TPE semi-interpenetrating polymer networks (S-IPN) were synthesized by PEG-TPE and copolymer of methyl methacrylate and ethyl acrylate, P(MMA/EA), to improve the compatibility of semi-interpenetrating polymer networks (S-IPN) of polymethyl methacrylate (PMMA) and polyethylene glycol thermoplastic elastomer (PEG-TPE). The acrylate was entirely converted to its polymer and the translation ratio of PEG-TPE can get to 89% by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectrometry (^1H NMR). The transition peak in the P(MMA/EA)/PEG-TPE S-IPNs shifts inward compared with that of PMMA/PEG-TPE, even a single T_g was observed in the composition of 10/90, 30/70 in DMA, the flexible morphology was observed from scanning electron micrograph (SEM), which indicates some compatibility and degree of interpenetrating between two polymers in the phases.

Key words: materials science; semi-interpenetrating polymer network (S-IPN); polyethyl acrylate; nuclear magnetic resonance spectrometry (NMR); scanning electron micrograph (SEM)