

文章编号: 1006-9941(2008)01-0026-03

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

宋雪晶, 罗运军, 柴春鹏, 李国平

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 为改善丁羟聚氨酯弹性体的力学性能, 采用互穿聚合物网络改性技术, 将改性超支化聚酯引入丁羟聚氨酯体系, 形成互穿聚合物网络。结果表明, 超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿聚合物网络的最大拉伸强度和延伸率比单一丁羟聚氨酯网络提高了 3 倍以上。利用衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)和透射电镜分析互穿聚合物网络的化学结构和微相结构, 以确定超支化聚合物对丁羟聚氨酯的增强增韧机理。认为互穿聚合物网络之间形成氢键以及微相分离是互穿网络力学性能提高的原因。当分散相粒径为 1 μm 时, 力学性能达到最优。

关键词: 高分子材料; 复合固体推进剂; 互穿聚合物网络; 超支化聚酯; 微相结构; 增强增韧; 力学性能

中图分类号: V512; TJ55; O63

文献标识码: A

1 引言

互穿聚合物网络(Interpenetrating Polymer Networks, IPN)定义为两种或多种聚合物以网络形式结合, 其中至少有一种聚合物是在另外一种聚合物直接存在下进行合成或交联的。若构成 IPN 的两种聚合物组分都是交联的, 则称为全-IPN(full-IPN); 若仅有一种聚合物交联, 另一种聚合物是线型的, 则称为半-IPN, 简记为 Semi-IPN^[1-2]。IPN 作为一种新的聚合物共混改性技术, 它独特的网络互穿结构、强迫互容、界面互穿以及协同作用等优点, 引起了人们极大的关注^[3-5]。

超支化聚合物具有高度支化结构, 黏度低, 良好的溶解性等特点, 并含有大量活性官能团易进行端基改性, 故能实现与线性分子可设计的相容性, 已开展了其作为聚合物共混的添加剂以改善聚合物加工的流变性能, 聚合物的韧性等的研究^[6-8]。超支化聚合物具有三维结构的特点, 属于非交联的体形分子结构, 按照互穿聚合物网络结构的定义, 若另一体形聚合物是在超支化聚合物存在下发生原位聚合而成, 则可形成一类介于半-IPN 与全-IPN 之间的互穿聚合物网络结构。

HTPB 是一类重要的推进剂用粘合剂体系。粘合剂体系力学性能的优劣关系到固体推进剂的使用和储存性能, 本研究将超支化聚酯引入到 HTPB 中得到了较好的增

强增韧的效果^[9], 本文将从互穿网络间的化学结构及微相结构分析超支化聚酯/丁羟聚氨酯增强增韧的机理。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Nicolet8700FT-IR 型红外光谱仪; 瑞典 LKB-5 型超薄切片机; 日立 HE-800 透射电子显微镜; Instron-6022 型电子拉力机。

端羟基聚丁二烯(HTPB), 羟值 0.515 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 黎明化工研究院提供, 真空干燥除水后使用。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 德国巴斯夫公司产品。1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP), 分析纯, 北京化工厂。2,2-二羟甲基丙酸(DMPA), 工业品(纯度 $\geq 98\%$), 重结晶干燥后使用, 东阳市向阳化工有限公司。三苯基铋(TPB), 分析纯, 中科院上海有机化学研究所。

2.2 样品的制备

端羟基的超支化聚酯由于含有大量极性端羟基与 HTPB 不相容, 因此有必要对端羟基超支化聚酯的端基进行封端改性, 以调节超支化聚酯与 HTPB 之间的相容性。超支化聚酯的制备与改性, 以及互穿网络胶片的制备按文献^[9]方法。

超支化聚合物与丁羟聚氨酯形成互穿网络结构示意图如图 1 所示。

2.3 性能表征

结构表征采用 Nicolet8700FT-IR 型红外光谱仪, 其中 HTPB 和自制的第四代改性超支化聚酯用溴化钾压片的方法, 扫描次数 64 次, 分辨率 4 cm^{-1} 。固化后的空白胶片以及超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络用 Nicolet8700FT-IR 型红外光谱仪自带的衰减全反射

收稿日期: 2007-05-29; 修回日期: 2007-08-27

基金项目: 火炸药行业青年基金项目(42001060202)

作者简介: 宋雪晶(1982-), 女, 博士研究生, 主要从事固体推进剂力学性能的研究。

通讯联系人: 罗运军(1964-), 男, 教授, 主要从事含能材料与高分子材料的研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

附件 OMNI 采样器,对胶片进行衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)分析。

微观结构表征,样品在瑞典 LKB-5 型超薄切片机上冷冻切片,四氧化钬染色,在日本日立 HE-800 透射电子显微镜上观察其微观形态,加速电压 200 kV。

力学性能采用 Instron-6022 型电子拉力机。室温,拉伸速率为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品按照 WJ1056-85 标准切成哑铃形。

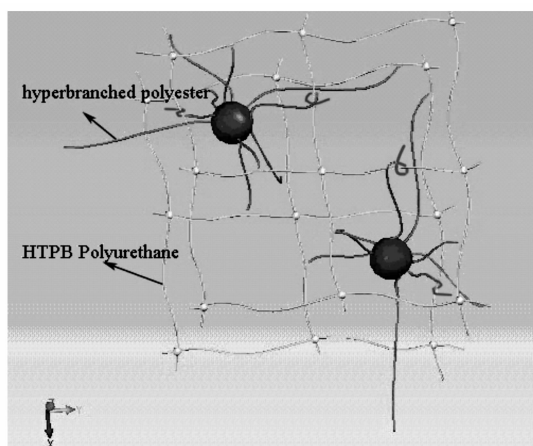


图 1 改性超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络结构示意图
Fig. 1 The structure of hyperbranched polyester/HTPB polyurethane IPN

3 结果与讨论

3.1 结构表征

用 FT-IR 对 HTPB、H41 以及固化后的胶片进行红外表征,如图 2 所示。其中 HTPB 的羟基在 3400 cm^{-1} 左右的伸缩振动吸收峰固化之后消失,在 1508.5 cm^{-1} 出现了氨基甲酸酯基中氨基的弯曲振动吸收峰,氨基甲酸酯基中的酯基吸收峰与超支化聚酯中酯基吸收峰重叠于 1731.9 cm^{-1} 左右。对比 H41 的吸收峰以及加入到 HTPB 中固化形成互穿胶片后的红外吸收峰,发现超支化聚酯的酯基吸收峰由 1743.3 cm^{-1} 移至 1731.9 cm^{-1} ,红移了 11.4 cm^{-1} ,这表明超支化聚酯中的酯基与氨基甲酸酯中的氨基形成了氢键作用,加强了两网络之间的相互作用力。

3.2 超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿聚合物网络微观结构表征

图 3 为加入 20% 不同代数超支化聚酯与丁羟聚氨酯形成互穿聚合物网络的 TEM 照片,图中黑色部分为能被 OsO_4 染色的丁羟聚氨酯相,白色部分是未被染色的超支化聚酯相。由图 3 可以看出,黑色的丁羟型聚氨

酯相为连续相,白色的超支化聚酯相为分散相均匀地分散在丁羟聚氨酯中,两相之间的界面都比较模糊,分散相呈椭球形,说明改性后超支化聚酯与丁羟聚氨酯之间相容性较好;从图 A 到图 E 分散相尺寸随着超支化聚酯代数的增加而逐渐增加,分散相粒径依次为: $0.2 \mu\text{m}$ (A, 20% H11), $0.5 \mu\text{m}$ (B, 20% H21), $0.7 \mu\text{m}$ (C, 20% H31), $1 \mu\text{m}$ (D, 20% H41), $1.5 \mu\text{m}$ (E, 20% H51),分散相尺寸随着代数的增加而增大可能是与其分子量逐渐增大有关,通常高的分子量容易促进相分离^[10]。

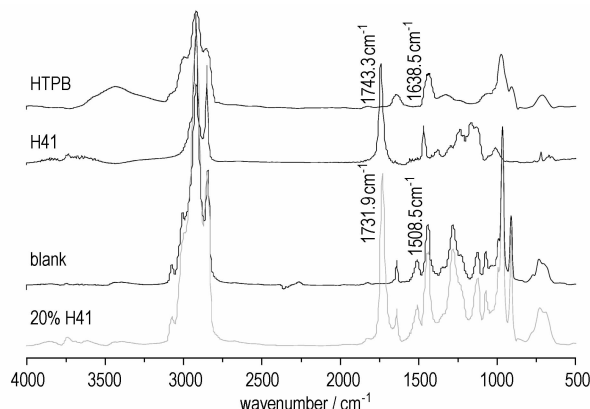
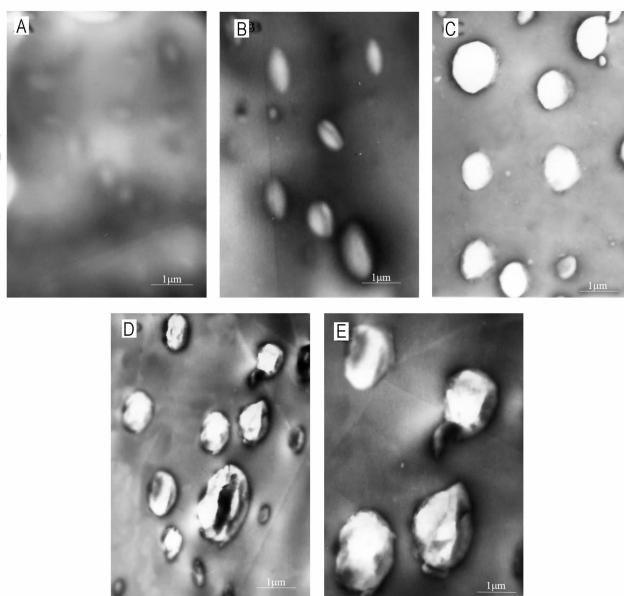


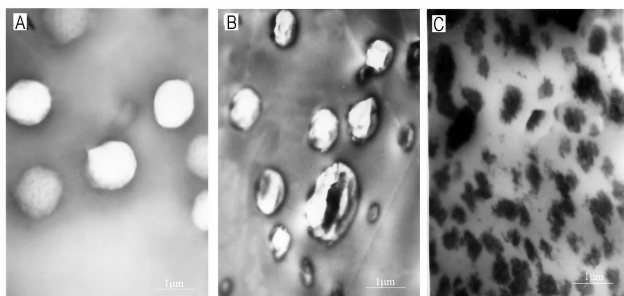
图 2 HTPB、H41、空白丁羟聚氨酯、超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络的 IR 图
Fig. 2 IR of HTPB, H41, HTPB polyurethane and H41/ HTPB polyurethane IPN



(A: 20% H11, B: 20% H21, C: 20% H31, D: 20% H41, E: 20% H51)
图 3 含量为 20% 不同代数超支化聚酯/丁羟互穿网络 TEM 图

Fig. 3 TEM micrographs of hyperbranched polyester/HTPB polyurethane IPN for different generation of hyperbranched polyester

以上是互穿网络聚合物的微相结构随代数变化的规律。下面进一步对具有相同代数不同超支化聚酯含量的超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络的结构进行透射电镜分析,如图4所示。



(A: 10% H41, B: 20% H41, C: 30% H41)

图4 不同含量第四代超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络 TEM 图
Fig. 4 TEM micrographs of hyperbranched polyester/HTPB polyurethane IPN for different content of H41

从图4可以看出H41的含量为10%增加到20%,分散相粒子数目增多,分散相尺寸略有增大,当H41的含量为30%时,发生了相反转,白色的超支化聚酯相为连续相,黑色的丁羟聚氨酯相变成了分散相。共混物中哪一相为连续相,不仅与两组分的组成比有关,还取决于其他因素,在共混体系中当某一组分的含量大于74%时,这一组分为连续相,小于26%的组分为分散相,而当组分比在26%~74%之间,某组分为连续相、分散相或者双相连续,还取决于两个组分的粘度^[11],超支化聚合物具有低粘度的特点,由软包硬的规则,当超支化聚合物的含量达到30%时就成为体系的连续相。

3.3 超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络力学性能

不同含量及不同代数的超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络的力学性能进行了单向拉伸测试^[9],结果表明超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络的最大拉伸强度和断裂伸长率均随着超支化聚酯的加入先增加后降低,存在一个最大值,并且延伸率和强度基本同时达到最大值,具有典型的互穿网络力学性能规律^[1-2]。各代的超支化聚酯均在加入量为20%左右时最大拉伸强度和延伸率达到最大值,并且第四代超支化聚酯H41的加入力学性能优于其他代数,最大拉伸强度比空白胶片提高了3.36倍,达到2.3 MPa,最大延伸率提高了3.69倍,达到1860%。

超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络体系力学性能提高的原因之一在于两相之间的相互作用增强。如两相之间形成的氢键,以及改性超支化聚酯的大量脂肪

族长链,这些长链端基与丁羟聚氨酯网络缠结点增多,使超支化聚酯有着对丁羟聚氨酯增强增韧的作用。

TEM照片表明互穿聚合物网络存在微相分离结构,微相分离的结构有助于力学性能的提高。结合图3和图4,IPNs的力学性能与分散相粒子性质及其尺寸有关。当H41的含量达到30%时,超支化聚酯成为连续相,超支化聚合物分子之间无缠结,其力学性能差,表现为脆性,在共混物中作为连续相存在时力学性能就会偏重于连续相而导致共混物力学性能变差。H41为分散相时,IPNs的力学性能与H41的粒径有关,这与常规聚合物增强增韧体系有着相同的规律性^[12]。通常分散相增强增韧作用随着粒径尺寸变化存在一个最佳值。分散相粒径太小起不到增强增韧的效果,分散相粒径过大又会导致严重相分离而使力学性能下降,只有粒径分布在一定的范围内,其分散相增强增韧的效果达到最佳,不同的增韧体系分散相最佳粒径会发生偏移。对于超支化聚酯/丁羟互穿网络体系,第四代超支化聚酯含量在20%时,力学性能达到最大值,由TEM照片(见图3和图4),其对应的粒径是在1 μm左右,此时互穿聚合物网络的协同作用达到最佳。

4 结论

研究了超支化聚酯/丁羟聚氨酯互穿网络的分子结构、微观相结构以及力学性能。互穿聚合物网络比单一丁羟聚氨酯网络的最大拉伸强度和延伸率提高了3倍以上。分析认为力学性能提高的原因有:在互穿聚合物网络中两网络间存在氢键和网络间缠结点的增多,加强了两相之间的相互作用;TEM照片显示互穿聚合物网络存在微相分离,使其力学性能优于单一聚合物,当超支化聚酯为分散相,且粒径在1 μm左右时,所形成的互穿聚合物网络的力学性能达到最佳。

参考文献:

- [1] Klempner D, Sperling L H, Utracki L A. Interpenetrating Polymer Networks. Advances in Chemical Series [M]. Washington D C: American Chemistry Society, 1994: 3-38.
- [2] 张留成, 刘玉龙. 互穿网络聚合物[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990: 3-8.
ZHANG Liu-cheng, LIU yu-long. Interpenetrate polymer network [M]. Beijing: Hydrocarbon Processing Publishing Company, 1990: 3-8.
- [3] Shailesh K Dhoke, K Maruthan, S Palraj, et al. Performance of black pigments incorporated in interpenetrating polymer network [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 56: 53-58.

(下转 33 页)

Application of Kawakita Equation in Compression of Energetic Crystalline Particles

TAN Wu-jun^{1,2}, LI Ming¹, HUANG Hui¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Graduate Department, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to study the mechanical property of explosive crystals with different qualities, two recrystallized and a commercial grade RDX and HMX particles were selected and tested by compressive stiffness method. The Kawakita equation is applied in fitting the compressive curves. The fitting constant of the equation, which is of the reciprocal dimension of modulus, can be used to evaluate the mechanical property of energetic crystalline particles. For RDX, the fitting results are respectively 13.08, 12.16 and 5.51, corresponding to the two recrystallized samples and the commercial grade one. And the values for HMX turn out to be 11.43, 12.57 and 10.05 respectively. However, the results of the fragmentation stage in compression are reduced to 9.53, 7.86, 4.36 for RDX, and 6.13, 6.48, 5.56 for HMX. The study proves that the fitting constants can be used to evaluate the mechanical property of energetic crystalline particles, and it also shows that the results based on the fragmentation processes describe the real mechanical behaviors better.

Key words: materials mechanics; mechanical property; compressive stiffness; Kawakita equation; RDX; HMX

(上接 28 页)

- [4] Qing-ming Jia, Mao-sheng Zheng, Hong-xiang Chen, et al. Morphologies and properties of polyurethane/epoxy resin interpenetrating network nanocomposites modified with organoclay [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 1306 – 1309.
- [5] Ajit P Rokhade, Sangamesh A Patil, Tejraj M Aminabhavi. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network microspheres of acrylamide grafted dextran and chitosan for controlled release of acyclovir [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67: 605 – 613.
- [6] Raffaele Mezzenga, Louis Boogh, Jan-Anders, et al. A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61: 787 – 795.
- [7] Thierry Glauser, Anders Hult, Mats Johansson, et al. Toughening of electron-beam cured acrylate resin [J]. *Macromol Mater Eng*, 2000, 280/281, 20 – 25.
- [8] 桂红星, 周贵忠, 罗运军, 等. 树枝形聚合物线性聚合物共混的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20: 9 – 13. GUI Hong-xin, ZHOU Gui-zhong, LUO Yun-jun, et al. Development of dendritic polymers/linear polymers blends [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2004, 20: 9 – 13.
- [9] 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 Cun-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.
- [10] H WU, J XU, Y LIU, P HEIDEN. Investigation of Readily Processable Thermoplastic Toughened Thermosets. V. Epoxy Resin Toughened with Hyperbranched Polyester [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999 72: 151 – 163.
- [11] 王国秀, 王秀芬. 聚合物改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. WANG Guo-xiu, WANG Xiu-fen. *The Modification of Polymers* [M]. Beijing: Chinese Light Industry Publishing Company, 2000.
- [12] Louis Boogh, Bo Pettersson, Jan-Anders E Månson. Dendritic hyperbranched polymer as tougheners for epoxy resins [J]. *Polymer*, 1999, 40: 2249 – 2261.

Morphology and Mechanical Properties of Hyperbranched Polyester/HTPB Polyester IPN

SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, CHAI Cun-peng, LI Guo-ping

(School of materials science and engineer, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To investigate the mechanism of toughening and reinforcement, ATR-FTIR and TEM were used to analysis chemical and morphology structures of HBPE/HTPB polyurethane interpenetrating polymer network (IPN). Results show H-bond between the two network and phase separation enhance the mechanical properties of IPNs. When the HBPE is used as dispersed phase and its domain size is about 1 μm , the mechanical properties of IPN reach the maximum.

Key words: polymer materials; composite propellant; interpenetrating polymer network (IPN); hyperbranched polyester; morphology; toughen and reinforcement; mechanical property