

## 固体填料对聚乙二醇结晶性的影响\*

张小平<sup>1</sup> 赵孝彬<sup>1\*\*</sup> 杜磊<sup>2</sup> 郑剑<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>湖北航天化学技术研究所 襄樊 441003) (<sup>2</sup>上海航天技术研究院 上海 200233)

**摘 要** 采用 DSC、WAXD 技术研究了固体填料(Al 粉、奥克托金(HMX)、高氯酸铵(AP))对聚乙二醇结晶性的影响。Al 粉及 HMX 不影响混合物中 PEG 的结晶度及晶体结构,高氯酸铵与 PEG 之间存在较强的相互作用,降低了混合物中 PEG 的结晶度。某些金属盐也与 PEG 之间存在类似的相互作用,这种相互作用以金属盐溶于 PEG 熔体为前提。高氯酸铵及金属盐导致 PEG 结晶度的降低是由于其阳离子与 PEG 分子链中的氧原子形成了络合物,增强了二者之间的相互作用。

**关键词** 固体填料, 聚乙二醇, 结晶, 相互作用

PEG (Polyethylene glycol) 是一种用途极为广泛的高分子材料,具有优异的生物降解特性、生物相容性和水溶性,广泛用于医药、卫生、食品、化工等众多领域。此外,PEG 也广泛用于航天材料领域,如用于 NEPE 推进剂的粘合剂<sup>[1]</sup>。PEG 的结晶性会显著影响材料的使用性能,国内外对其结晶性进行了大量的研究。Cheng 等<sup>[2-5]</sup>利用同步 SAXS、WAXD、DSC 及 TEM 研究了 PEG 的结晶特性,包括非规整折叠链结晶向规整折叠链结晶的转变、熔体中大于一次折叠的结晶、结晶的分子量依赖性以及结晶的端基依赖性等。张兴祥等<sup>[6]</sup>研究了不同分子量 PEG 的结晶行为,发现 PEG 的熔融热和熔融温度存在很大的分子量依赖性。叶树集等<sup>[7]</sup>研究了 PEG 在超临界二氧化碳介质中的结晶行为。超临界二氧化碳对聚合物具有结晶化作用,可以提高 PEG 的结晶度。徐胜清等<sup>[8]</sup>研究了 PEG/PEO<sub>n</sub> 共混体系的结晶行为及相容性,共混体系只有一个介于 PEG 与 PEO<sub>n</sub> 之间的玻璃化温度。高家武等<sup>[9]</sup>研究了 PEG/PCL 嵌段共聚物的等温结晶动力学,嵌段共聚物中 PEG 的分子量及含量能显著影响嵌段共聚物的结晶度、结晶速率、结晶类型及成核方式。

固体填料可以显著改善聚合物材料的性能,同时也会影响其结晶性。王雪林等<sup>[10]</sup>研究了填料对杜仲橡胶结晶性能的影响,填料的存在导致杜仲橡胶的结晶温度及结晶热焓降低,填料界面结合胶完全失去结晶性。叶春民<sup>[11]</sup>进行了稀土化合

物填充高聚物的研究,稀土化合物能显著影响 iPP 的结晶及动态力学性能。关于固体填料对 PEG 结晶性的影响研究甚少,尤其是在 NEPE 推进剂中。NEPE 推进剂中 3 种固体填料铝粉(Al)、奥克托金(HMX)、高氯酸铵(AP)占推进剂总质量的 75% 左右,因此固体填料是影响 PEG 结晶性的主要因素。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

PEG,  $\bar{M}_n = 9400$ ; 将 PEG 在 100℃ 熔融,分别与 Al、HMX、AP 以不同的质量比混合、搅拌均匀;将混合均匀的物料在保温条件下浇注到模具中、真空除气,然后置于干燥器中冷却成型。

### 1.2 仪器

DSC910S 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司;样品量 10 ~ 20 mg;升温速率 1 ~ 10 K/min。MXP18AHF 型 X 射线衍射仪,MAC Science 公司;铜靶,  $\lambda = 0.154056$  nm;衍射角度  $2\theta = 5 \sim 85^\circ$ ;电压 40 kV;电流 200 mA。

## 2 固体填料对聚乙二醇结晶性的影响

图 1、图 2 分别是 PEG 与 Al、HMX 混合物的 DSC 曲线,其热分析数据如表 1 所示。混合物中 PEG 结晶的初始熔化温度  $T_i$ 、熔化峰温  $T_p$  及熔化热  $\Delta H$  显著降低,其中 PEG/Al 混合物在两种比例时熔化温度的差异较大。这是由于 Al 含量增加混合物的导热性提高热传导加快,导致混合物中

\* 2003-05-21 收稿,2004-01-13 修稿; \*\* 通讯联系人

PEG 结晶的熔化温度降低. PEG 与固体填料的混合物中 PEG 的结晶度  $X_c$  与理论结晶度  $X_{c,i}$  可以表示如下:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \tag{1}$$

$$X_{c,i} = X_c \alpha \tag{2}$$

式中  $\Delta H$ 、 $\Delta H_0$  分别为结晶聚合物及 100% 结晶聚合物的熔化热;  $\alpha$  为混合物中 PEG 的质量分数.

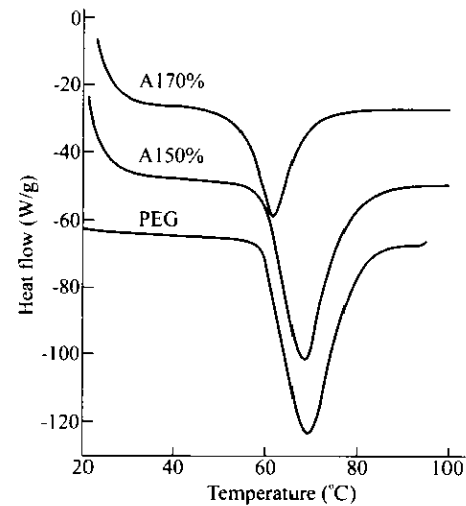


Fig. 1 DSC curves of PEG/Al mixtures

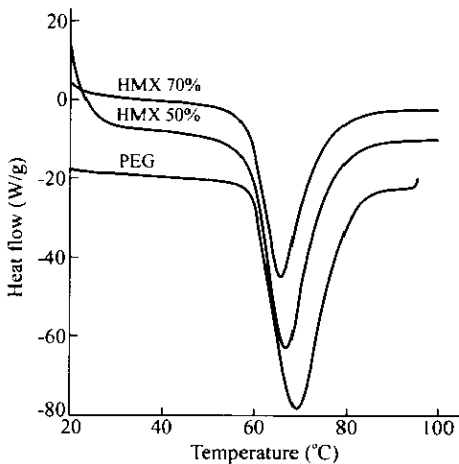


Fig. 2 DSC curves of PEG/HMX mixtures

100% 结晶 PEG 的熔化热为 213 J/g<sup>[12]</sup>. 根据 (1) 式、(2) 式计算混合物中 PEG 的结晶度  $X_c$  与理论结晶度  $X_{c,i}$ , 结果如表 1 所示. PEG 与 Al 或 HMX 的混合物中 PEG 的结晶度  $X_c$  与理论结晶度  $X_{c,i}$  非常接近, 说明 Al 或 HMX 在混合物中只起到稀释作用不影响 PEG 的结晶度.

Table 1 DSC datas of PEG and its mixtures with Al and HMX

| Samples          | PEG    | PEG/Al |       | PEG/HMX |       |
|------------------|--------|--------|-------|---------|-------|
|                  |        | 1:1    | 3:7   | 1:1     | 3:7   |
| $T_i$ (°C)       | 63.00  | 60.00  | 54.80 | 59.40   | 59.22 |
| $T_p$ (°C)       | 71.69  | 68.81  | 61.86 | 67.14   | 66.10 |
| $\Delta H$ (J/g) | 201.10 | 102.10 | 50.87 | 96.16   | 57.59 |
| $X_c$ (%)        | 94.41  | 47.93  | 27.88 | 45.15   | 27.04 |
| $X_{c,i}$ (%)    | —      | 47.21  | 28.32 | 47.21   | 28.32 |
| $X_c/X_{c,i}$    | —      | 1.02   | 0.98  | 0.96    | 0.95  |

图 3 是不同比例 PEG/AP 混合物的 DSC 曲线, 其热分析数据如表 2 所示. 1 # 样品只出现一个吸热峰, 其熔融峰温低于 PEG; 2 # 样品出现两个吸热峰, 3 # 样品也出现两个吸热峰, 但第一吸热峰已经非常微弱; AP 含量继续增加, 混合物中 PEG 结晶的熔融峰温及熔融热都随之下降. 加入 AP 以后, 混合物中 PEG 的结晶度显著降低, 只有理论结晶度的 0.56~0.73, 说明 AP 作为固体填料不仅起到稀释剂的作用, 而且与 PEG 之间存在较强的相互作用, 抑制了 PEG 结晶导致其结晶度降低.

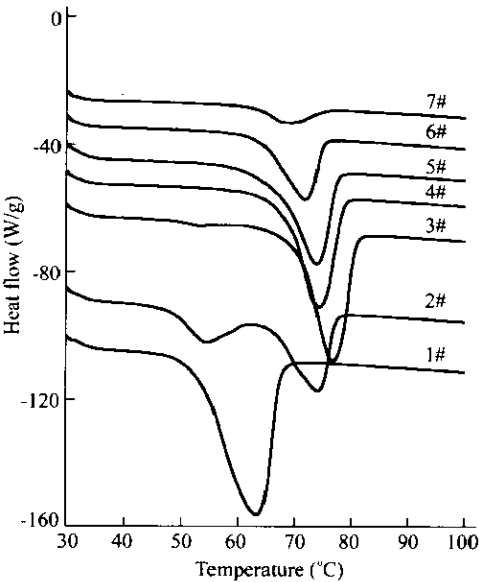


Fig. 3 DSC curves of PEG/AP mixtures

Table 2 DSC datas of PEG/AP mixtures

| PEG              | 1 #    | 2 #         | 3 #   | 4 #   | 5 #   | 6 #   | 7 #   |
|------------------|--------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| content (%)      | 90.91  | 77.27       | 67.53 | 56.52 | 50.00 | 29.94 | 10.00 |
| $T_p$ (°C)       | 63.67  | 54.70/74.20 | 76.87 | 74.34 | 74.00 | 71.87 | 68.67 |
| $\Delta H$ (J/g) | 134.19 | 24.87/65.66 | 83.57 | 73.84 | 65.44 | 39.09 | 11.35 |
| $X_c$ (%)        | 63.00  | 42.50       | 39.23 | 34.67 | 30.72 | 18.35 | 5.33  |
| $X_{c,i}$ (%)    | 85.83  | 72.95       | 63.76 | 53.36 | 47.21 | 28.27 | 9.44  |
| $X_c/X_{c,i}$    | 0.73   | 0.58        | 0.62  | 0.65  | 0.65  | 0.65  | 0.56  |

2 # 及 3 # 样品的熔融过程出现两个吸热峰, 而且其第一吸热峰的峰温比较接近, 因此 PEG 与 AP 有可能在上述组成范围内形成了低共熔体. 为

此在出现两个吸热峰的组成附近继续实验,发现 PEG 含量在 67.5% ~ 85.0% 范围内时 PEG/AP 混合物在升温过程中均出现两个吸热峰. 第一吸热峰的峰温比较接近均在 59℃ 左右, 其 DSC 曲线如图 4 所示. 上述结果说明 PEG 与 AP 在 PEG 含量为 67.5% ~ 85.0% 之间时形成了低共熔体, 第一吸热峰为低共熔体的吸热峰, 第二吸热峰为 PEG 结晶的熔化吸热峰.

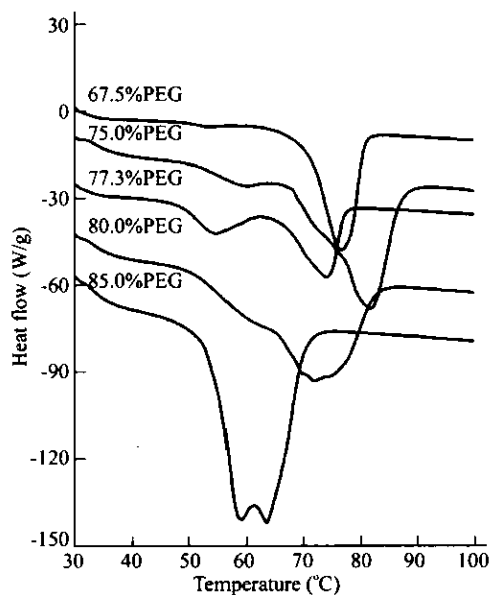


Fig. 4 DSC curves of PEG/AP eutectic

图 5 ~ 图 8 分别是 PEG、Al、HMX 及 AP 的 X 射线衍射图谱. 图 9、图 10 分别是 PEG 与 Al 及 HMX 混合物的 X 射线衍射图谱. 由于 HMX 的 X 射线衍射比较复杂, PEG 结晶的第二衍射峰与 HMX 的衍射峰部分重叠在一起成为其肩峰. 在两种混合物中 PEG 结晶衍射峰的  $2\theta$  角均在  $19^\circ$  和

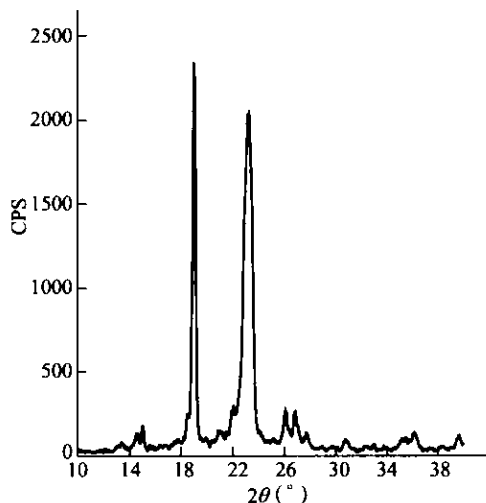


Fig. 5 X-ray diffraction curve of PEG

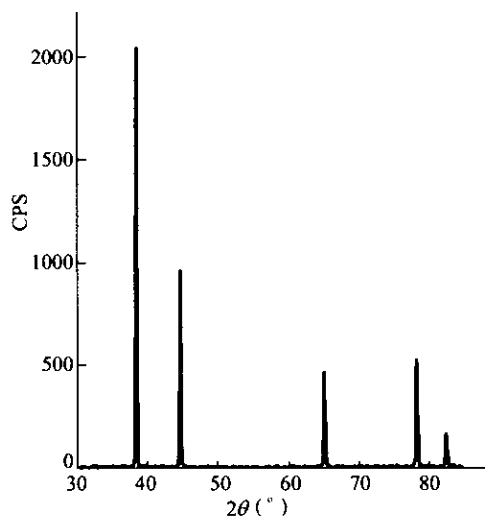


Fig. 6 X-ray diffraction curve of Al powder

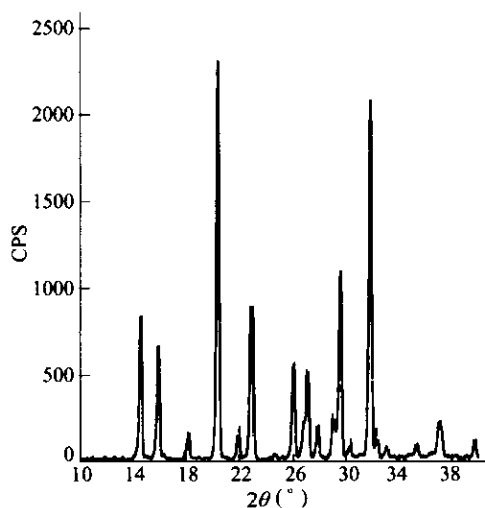


Fig. 7 X-ray diffraction curve of HMX

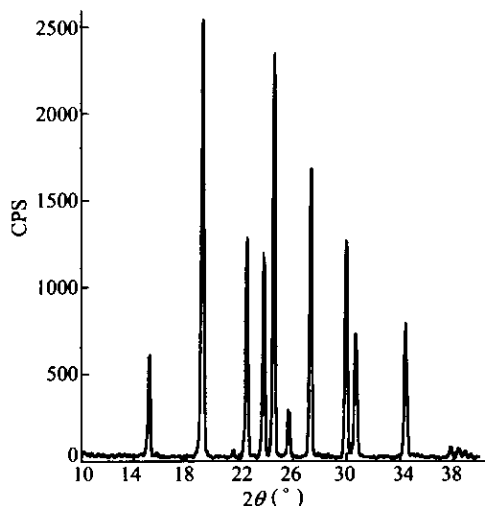


Fig. 8 X-ray diffraction curve of AP

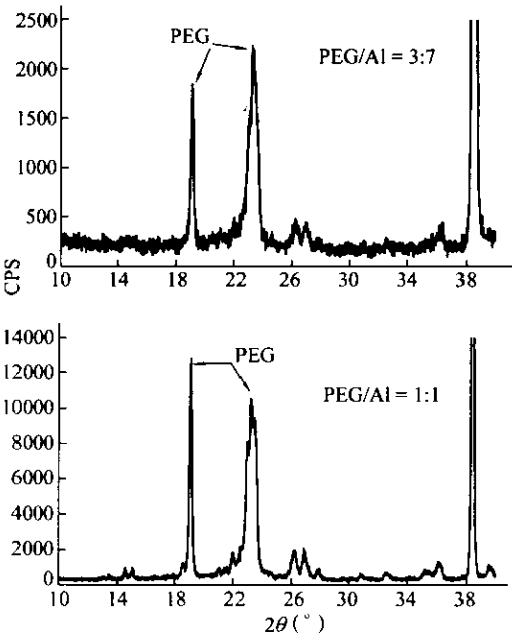


Fig. 9 X-ray diffraction curves of PEG/Al mixtures

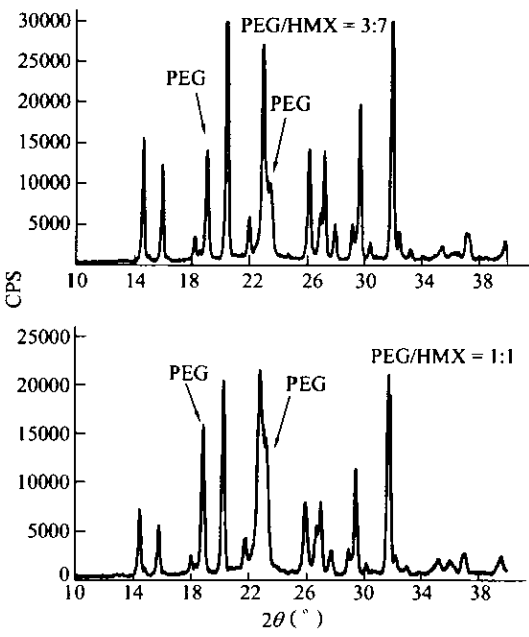


Fig. 10 X-ray diffraction curves of PEG/HMX mixtures

23°附近,与 PEG 晶体的衍射峰位置基本相同,说明两种混合物中 PEG 结晶的晶体结构没有发生变化.

PEG/AP 混合物的 X 射线衍射图谱如图 11 (a)所示. AP 与 PEG 的质量比为 1:1 时,在  $2\theta = 18.5^\circ$  处出现一衍射峰,同时在  $2\theta = 21.3^\circ$  处又出现一强度较高的宽衍射峰. AP 与 PEG 的质量比为 7:3 时, $2\theta = 18.5^\circ$  处的衍射峰消失, $2\theta = 21.3^\circ$

处的宽衍射峰的强度显著降低. AP 在  $2\theta = 18.5^\circ$  及  $21.3^\circ$  处不存在衍射峰,因此该衍射峰应为 PEG 的结晶衍射峰.图 11(b)是 PEG/AP(1:1)混合物在 20℃ 及 100℃ 时的 X 射线衍射图谱.在 100℃ 下  $2\theta = 18.5^\circ$  及  $21.3^\circ$  处的衍射峰消失,说明其为 PEG 的结晶衍射峰; $2\theta = 19^\circ$  处的衍射峰仍然存在,其应为 AP 的衍射峰.

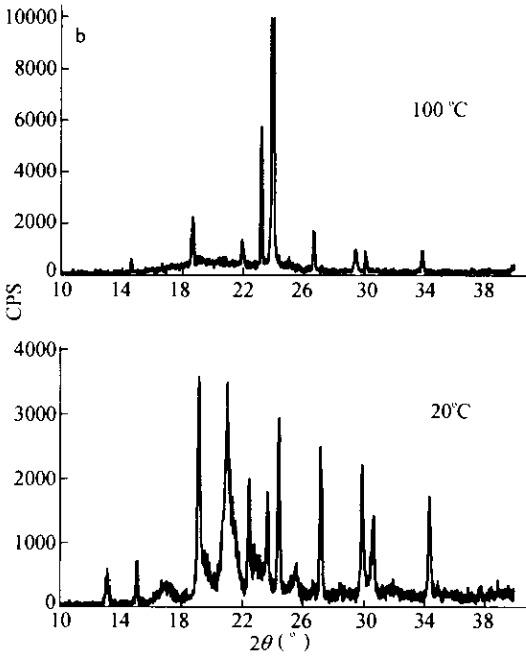
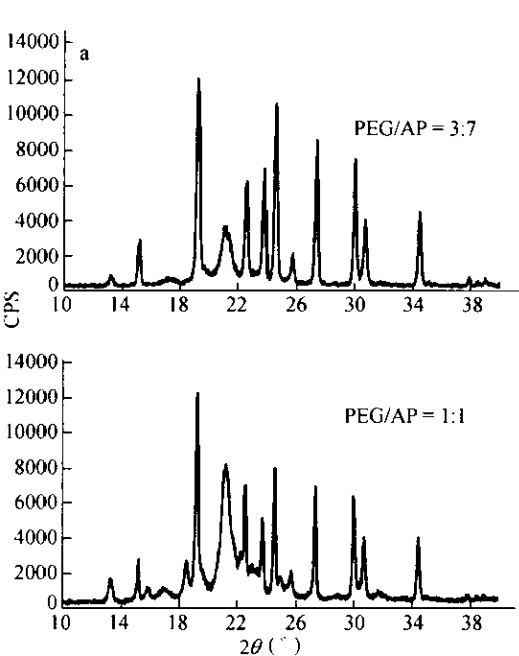


Fig. 11 X-ray diffraction curves of PEG/AP mixtures

由上述可知,3种固体填料对 PEG 结晶行为的影响不同. Al 及 HMX 不影响混合物中 PEG 的结晶度及晶体结构, AP 不仅降低了混合物中 PEG 的结晶度, 而且改变了其晶体结构, 说明 PEG 与 AP 之间存在较强的相互作用.

3 其它金属盐对 PEG 结晶性的影响

既然 PEG 与 AP 之间存在较强的相互作用, 那么 PEG 与 AP 之间的相互作用机理如何; 对于其它的金属盐, 是否也存在这种相互作用. 为此, 选择如下几类金属盐进行实验.

NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>F, 证实这种相互作用是否与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 有关; KClO<sub>4</sub>、Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 证实这种相互作用是否与 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 有关; CaSO<sub>4</sub>、CaF<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>, 证实这种相互作用是否与其它金属阳离子有关.

PEG 与上述金属盐混合物的 DSC 数据如表 3 所示. 样品制备采用与 PEG/AP 混合物相同的方法, 质量比均为 1:1. NH<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>Cl、CaF<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub> 与 PEG 的混合物中 PEG 的结晶度与理论结晶度非常接近, 说明其与 PEG 之间不存在相互作用. 3 种高氯酸盐中, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 与 PEG 的混合物中 PEG 的结晶度只有理论结晶度的 0.22 及 0.28, 但 PEG/KClO<sub>4</sub> 混合物中 PEG 的结晶度与理论结晶度却比较吻合. 上述实验说明 Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 与 PEG 之间也存在较强的相互作用, 导致混合物中 PEG 的结晶度降低; 而 KClO<sub>4</sub>、HN<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>Cl、CaF<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub> 及 KClO<sub>4</sub> 与 PEG 之间不存在相互作用, 金属盐只作为惰性填料不影响 PEG 的结晶性; PEG 与金属盐之间的相互作用并不只限于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 也与其它金属离子有关.

Table 3 DSC datas of PEG and its mixtures with metal salts

| Samples                          | NH <sub>4</sub> F | NH <sub>4</sub> Cl | CaF <sub>2</sub> | CaSO <sub>4</sub> | MgSO <sub>4</sub> | KClO <sub>4</sub> | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| T <sub>p</sub> (°C)              | 77.83             | 72.37              | 67.67            | 72.67             | 73.03             | 67.84             | 66.53                              | 86.53                              |
| ΔH (J/g)                         | 97.97             | 90.89              | 92.17            | 95.79             | 92.78             | 99.83             | 21.79                              | 28.60                              |
| X <sub>c</sub> (%)               | 46.00             | 42.67              | 43.27            | 44.97             | 43.56             | 46.87             | 10.23                              | 13.43                              |
| X <sub>c,∞</sub> (%)             |                   |                    |                  |                   | 47.21             |                   |                                    |                                    |
| X <sub>c</sub> /X <sub>c,∞</sub> | 0.97              | 0.90               | 0.92             | 0.95              | 0.92              | 0.99              | 0.22                               | 0.28                               |

在 PEG 与金属盐混合物的制备过程中发现, AP、Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 能够溶于 PEG 熔体, 而 KClO<sub>4</sub> 却不溶, 这应该是导致其与 PEG 之间存在不同相互作用的主要原因. 由高氯酸盐的物理性质可知<sup>[13]</sup>, AP、Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 均能溶于乙醇中, 而 KClO<sub>4</sub> 却不溶, 这与高氯酸盐在 PEG 熔

体中的溶解规律是一致的. 同时发现, NH<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>Cl、CaF<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub> 等几种金属盐均不溶或只是微溶于乙醇, 这也与其和 PEG 之间不存在相互作用相吻合. 因此, 可以初步认为 PEG 与金属盐之间的相互作用是以金属盐溶于 PEG 熔体为前提的.

为进一步证实上述假设, 重新选取几种金属盐进行实验. 其中 KI、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 及 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 能溶于乙醇, 而 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl 及 CuSO<sub>4</sub> 不溶于乙醇. PEG/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 混合物在室温下已呈现流体状, 说明二者之间存在较强的相互作用导致 PEG 无法结晶. PEG 与上述几种金属盐的 DSC 数据如表 4 所示. PEG/KI、PEG/Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 混合物中 PEG 的结晶度显著降低, 但 PEG/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、PEG/KCl 及 PEG/CuSO<sub>4</sub> 混合物中 PEG 的结晶度基本保持不变. 说明 KI、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 与 PEG 之间存在相互作用, 而 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl 及 CuSO<sub>4</sub> 与 PEG 之间不存在相互作用, 这与上述机理是一致的.

Table 4 DSC datas of PEG and its mixtures with metal salts

| Samples                          | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KCl   | CuSO <sub>4</sub> | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | KI    | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> |
|----------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|-----------------------------------|-------|-------------------------------------------------|
| T <sub>p</sub> (°C)              | 73.33                          | 71.20 | 72.67             | -                                 | 57.84 | 65.37                                           |
| ΔH (J/g)                         | 92.61                          | 91.20 | 101.15            | -                                 | 25.19 | 58.25                                           |
| X <sub>c</sub> (%)               | 43.48                          | 42.82 | 47.49             | -                                 | 11.83 | 27.35                                           |
| X <sub>c,∞</sub> (%)             |                                |       | 47.21             |                                   |       |                                                 |
| X <sub>c</sub> /X <sub>c,∞</sub> | 0.92                           | 0.91  | 1.01              | -                                 | 0.25  | 0.58                                            |

4 PEG 与 AP 之间的相互作用机理

上述研究表明, PEG 与某些金属盐之间存在相互作用, 这种相互作用以金属盐溶于 PEG 熔体为前提. 由于 PEG 分子链中含有大量的醚键—O—, 氧原子含有两对孤对电子, 而金属盐的阳离子含有空轨道, 因此作者认为 PEG 分子链中的氧原子有可能与金属盐的阳离子发生了络合作用. 根据上述作用机理, PEG 分子链中的氧原子与金属盐的阳离子可能形成了类似冠醚的络合物. 这种络合作用降低了 PEG 分子链的活动性, 阻碍了分子链的规整有序排列, 导致混合物中 PEG 的结晶能力下降、结晶度降低, 因而可以通过添加某种金属盐控制 PEG 的结晶性.

根据上述作用机理, 与金属盐的阳离子发生络合作的氧原子可以是 PEG 同一条分子链上的相邻氧原子, 也可以是同一条分子链上的不相邻氧原子, 还可以是不同分子链上的氧原子, 因此金属盐可以起到物理交联点的作用. 利用 PEG 与

金属盐之间的相互作用特性, 可以在 NEPE 推进剂中加入某些金属盐改善其力学性能.

## REFERENCES

- 1 Li Yiwei(李一苇). Explosives and Propellants(火炸药), 1985, (5): 20 ~ 25
- 2 Cheng Stephen Z D, Zhang Anqiu, Barley Jefferys, Chen Jianhua. Macromolecules, 1991, 24(13): 3937 ~ 3944
- 3 Cheng Stephen Z D, Chen Jianhua, Barley Jeffery S, Zhang Anqiu. Macromolecules, 1992, 25(5): 1453 ~ 1460
- 4 Cheng Stephen Z D, Chen Jianhua, Zhang Anqiu, Barley Jeffery S. Polymer, 1992, 33(6): 1140 ~ 1149
- 5 Cheng Stephen Z D, Wu Scott S, Chen Jianhua, Zhuo Qizhuo, Quirk Roderic. Macromolecules, 1993, 26(19): 5105 ~ 5117
- 6 Zhang Xingxiang(张兴祥), Zhang Hua(张华), Wang Xuechen(王学晨), Hu Ling(胡灵), Niu Jianjin(牛建津). Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology (天津纺织工学院学报), 1997, 16(2): 11 ~ 14
- 7 Ye Shuji(叶树集), Chen Mingcai(陈鸣才), Hu Hongqi(胡红旗). Chemical Research(化学研究), 2000, 11(1): 38 ~ 40
- 8 Xu Shengqing(徐胜清), Huang Baotong(黄葆同), Yin Cuimei(阴翠梅), Li Ziru(刘子如). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (4): 474 ~ 479
- 9 Gao Jiawu(高家武), Duan Yuexin(段跃新), Wang Shenguo(王身国), Qiu Bo(邱波). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1995, 12(2): 98 ~ 100
- 10 Wang Xuelin(王雪林), Zhao Zhigang(赵志刚), Xue Zhaohong(薛兆弘), Yan Ruifang(严瑞芳). Rubber Industry(橡胶工业), 1999, 46(10): 583 ~ 586
- 11 Ye Chunmin(叶春民). Polymer Bulletin(高分子通报), 1997, (3): 173 ~ 178
- 12 Wunderlich B. Macromolecular Physics. NY and London: Academic Press, 1973. 1, 388
- 13 Beijing Chemical Reagent Corporation Editing(北京化学试剂公司编). Chemical Reagent Handbook(化学试剂手册). Beijing(北京): Publish House of Beijing University of Industry(北京工业大学出版社), 1993. 65 ~ 157

## EFFECT OF SOLID FILLERS ON THE CRYSTALLIZATION OF POLYETHYLENE GLYCOL

ZHANG Xiaoping<sup>1</sup>, ZHAO Xiaobin<sup>1</sup>, DU Lei<sup>2</sup>, ZHENG Jian<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangfan 441003); (<sup>2</sup> Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 200233)

**Abstract** The effect of solid fillers [(Al, cyclotetramethylene tetranitramine (HMX), ammonium perchlorate (AP))] on the crystallization behavior of PEG was studied by using DSC and WAXD techniques. Al and HMX have no effect on the crystallinity and crystal structure of PEG in composites. There is a strong interaction between AP and PEG, which decreases the crystallinity of PEG in the mixtures. Some other metal salts have shown the same strong influence on the crystallization of PEG like AP. It was found that they all are soluble in PEG melt. The decrease of crystallinity of PEG in the presence of AP and other metal salts is attributed to the formation of complex between the metal cations and the oxygen atoms of PEG molecules, which prevents the crystallization of PEG molecules in the composites.

**Key words** Solid filler, Polyethylene glycol, Crystallization, Interaction