

文章编号: 1006-9941(2007)04-0395-05

热塑性聚氨酯硬段含量对 CL-20 钝感效果的影响研究

杨寅, 罗运军, 酒永斌, 杜美娜, 葛震, 柴春鹏

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 合成了以 PET/PEPA 为软段的不同硬段含量的热塑性聚氨酯弹性体(TPU), 利用凝胶渗透色谱(GPC)、傅立叶变换红外(FTIR)对其进行了表征, 并测试了其力学性能。通过水-溶液悬浮法将 TPU 包覆于六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20), 对包覆后的 CL-20 进行了撞击感度、表面能和 XPS 测试。结果表明, 不同硬段含量热塑性弹性体的包覆钝化效果不同, 弹性体的力学性能与包覆效果(撞击感度、表面张力)具有一定关系。当硬段含量为 50% 时, TPU 的强度和韧性适中, CL-20 被其包覆后, 撞击感度明显降低, 特性落高达到 46.2 cm, XPS 测试所得包覆度达到 68.13%。

关键词: 材料学; 热塑性聚氨酯弹性体; 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 钝感; 包覆; 表面能

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

1 引言

CL-20 (HNIW, 六硝基六氮杂异伍兹烷) 是继 TNT、RDX、HMX 之后开发出的高能密度材料, 被称为第四代含能材料。与 HMX 相比, CL-20 的爆热高 9.2%, 密度高 7%, 爆速高 5%, 作功能力高 14% ~ 17%, 能量性能更为优异^[1], 但是感度偏高成为限制其广泛应用的一个重要因素。面对其良好的应用前景, 各国研究者开展了大量的钝感研究。目前, 聚合物包覆是国内最主要的钝感方法, 北京理工大学、西安近代化学研究所先后采用了多种不同的包覆材料包覆 CL-20, 达到了良好的钝化效果^[2-6], 但对包覆材料性能与包覆效果之间关系的研究还未开展。

研究表明^[7], 聚氨酯对 HMX、CL-20 等硝胺类炸药具有良好的润湿性, 而且聚氨酯的—NH—可与硝胺晶体中的—NO₂ 形成氢键, 具有较强的结合能, 同时由于聚氨酯弹性体由软段和硬段组成, 通过调节软硬段含量能灵活调节聚氨酯弹性体的强度与韧性, 从而得到满足需要的聚合物。因此, 将聚氨酯弹性体用于包覆硝胺类高能密度材料, 从两者之间的相互作用到包覆材料性能的可控性都有突出的优势。为此, 本文开展了以 PET/PEPA 为软段的热塑性弹性体包覆 CL-20 的研究, 通过调节软硬段含量, 考察弹性体力学性能对 CL-20 钝化效果的影响。

2 实验

2.1 原料

环氧乙烷-四氢呋喃无规共聚醚二醇(PET): 黎明化工研究院, $M_n = 4190$, 链节比 EO/THF = 50/50, 平均官能度为 1.824, 使用前在 80 °C 真空干燥处理 3 h。聚己二酸乙二醇丙二醇酯二醇(PEPA): 山东万华合成革工贸公司, 使用前在 80 °C 真空干燥处理 3h。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI): 含量在 99.5% 以上, 德国 Degussa AG 公司。1,4-丁二醇(BDO): CP, 上海凌峰化学试剂有限公司, 用 4A 分子筛处理。二月桂酸二丁基锡(T12): CP, 天津化学试剂一厂, 配成 5% 邻苯二甲酸二丁酯溶液。三苯基铋(TPB): CP, 黎明化工研究院, 配成邻苯二甲酸二丁酯饱和溶液。

2.2 以 PET/PEPA 为软段的热塑性弹性体的合成与表征

根据文献^[8,9]采用熔融预聚二步法合成了以 PET 和 PEPA 混合聚醚为软段, IPDI 和 BDO 为硬段的热塑性聚氨酯弹性体(TPU), 其组成见表 1。利用凝胶渗透色谱(GPC)、傅立叶变换红外(FTIR)对其进行了表征, 并测试其力学性能。

表 1 PET/PEPA 热塑性弹性体的组成

Table 1 TPU with different hard segments contents

| sample | TPU1 | TPU2 | TPU3 |
|------------------|------|------|------|
| PET/PEPA = 1 (%) | 65 | 50 | 35 |
| IPDI, BDO (%) | 35 | 50 | 65 |

2.3 水-溶液悬浮法包覆

将聚氨酯弹性体溶于适当的有机溶剂, 形成粘稠的溶液。在混合器中加入水和 CL-20, 形成水浆液, 在

收稿日期: 2007-05-14; 修回日期: 2007-07-14

基金项目: 装备预先研究项目(51328050302)

作者简介: 杨寅(1980-), 男, 博士, 研究方向为高能低特征信号推进剂。e-mail: jerry.yang.yin@gmail.com

通讯联系人: 罗运军

一定温度下把上述 TPU 溶液加到水浆液中,通过搅拌形成粘浆液,升温蒸出溶剂,然后降温,停止搅拌,过滤、洗涤、干燥,得到成品。

2.4 包覆效果测定

撞击感度 H_{50} 测定:按照国军标 GJB772A297 方法 601.2(锤重为 5 kg)对 CL-20 及包覆前后样品进行撞击感度测试。

表面能测定: Washburn 薄层毛细渗透法测定包覆前后 CL-20 的表面能。

XPS 测试:采用美国 PE 公司 Perkin2ElmerΦ5300 型能谱仪,测定包覆后 CL-20 的 X 射线光电子能谱。

3 结果与讨论

3.1 红外表征

采用 FTIR 对 TPU 分子结构进行定性表征,其结果见图 1,在 2270 cm^{-1} 、 3640 cm^{-1} 左右不存在 -NCO 和伯 -OH 吸收峰,说明异氰酸酯和原料中的伯 -OH 进行了反应。在 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处为 NH 的伸缩振动吸收峰及其氢键峰,在 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处为 CH_2 的伸缩振动吸收峰,在 1735 cm^{-1} 处为酰胺 I 带 C=O 的伸缩振动吸收, 1530 cm^{-1} 处为酰胺 II 带 C-N 的伸缩振动和 NH 的弯曲振动吸收峰, 1310 cm^{-1} 处为酰胺 III 带 C-N 的伸缩振动和 NH 的弯曲振动吸收峰,另外,在 $1050\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ 处为 PEPA 酯键中 C-O-C 的非对称伸缩振动和 PET 中醚键 C-O-C 的非对称伸缩振动吸收合并的吸收峰。谱图的归属与定性分析表明,合成出了预期产物。

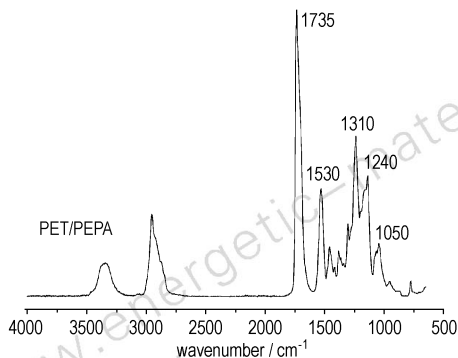


图 1 TPU 的 FTIR 谱图
Fig.1 FTIR curves of TPU

3.2 GPC 分子量测定

所合成的不同硬段含量 TPU 数均分子量在 35000 ~ 50000 之间,分散指数较小,在 1.5 ~ 2.0 之间(见表 2)。与典型的 Estane TPU^[8]相符。

表 2 热塑性聚氨酯弹性体的 GPC 数据

| sample | \overline{M}_n | \overline{M}_w | $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ |
|--------|------------------|------------------|---------------------------------|
| TPU 1 | 46719 | 74089 | 1.59 |
| TPU 2 | 38227 | 72691 | 1.91 |
| TPU 3 | 42874 | 75841 | 1.75 |

3.3 不同硬段含量 TPU 的力学性能

热塑性聚氨酯弹性体的力学性能与硬段微区的形态、大小、含量以及微区内分子间键的相互作用有密切关系。硬段在弹性体中起着物理交联网络交联点的作用,含量的多少对强度有直接的影响。同时,聚氨酯弹性体硬段微区与软段微区在微观上所体现的相分离程度与硬段的含量有直接联系,从而弹性体宏观上体现出来的力学性能就直接受到硬段含量的影响。本文采用静态拉伸实验对所合成的不同硬段含量的 TPU 进行力学测试,结果如表 3 所示。

表 3 硬段含量对 TPU 力学性能的影响

Table 3 Effect of hard-phase content on mechanical properties of TPU

| sample | σ_m/MPa | $\varepsilon_b/\%$ |
|--------|-----------------------|--------------------|
| TPU1 | 15.91 | 946 |
| TPU2 | 20.45 | 568 |
| TPU3 | 24.53 | 21 |

Note: σ_m , tensile strength; ε_b , elongation at break.

从表 3 中可以看出,随着硬段含量的增加,TPU 的抗张强度不断增大,伸长率则出现降低的趋势。这是由于硬段的增强效应和材料的组成变化引起的,随着硬段含量的增加,TPU 从软段为连续相逐渐过渡为硬段为连续相,在宏观性质上,则表现为材料从韧性转变为脆性。从表 3 中还可以看出,当硬段含量为 50% 左右的时候,TPU 的强度和韧性适中。

3.4 撞击感度

CL-20 由 TPU 包覆前后的撞击感度数据见表 4。由表 4 可看出,同一种聚氨酯弹性体,不同硬段含量的 TPU 包覆 CL-20 后感度变化出现较大的差异。硬段含量分别为 35%、50% 的 TPU 包覆 CL-20 后,起到了良好的钝化作用,尤其当 TPU 硬段含量为 50% 时,撞击感度的特性落高 H_{50} 达到 46.2 cm,比包覆前提高了 23.9 cm,对比表 3 的力学性能可以看到,在一定断裂伸长率的基础上,包覆材料强度对 CL-20 包覆后的钝化效果有一定影响。这可能是因为粘结剂包覆在炸药晶粒表面,粘结剂具有较好的强度,在受到外界应力作用时,产生裂纹或被破坏的概率下降,减少了材料内部

的缺陷,炸药作为主体,缺陷减少,相当于热点减少,故炸药爆炸的概率减少,感度降低。当 TPU 的硬段含量增大到 65% 时,TPU 的断裂伸长率急剧降低,将其包覆 CL-20 后感度变化不明显,这表明钝化效果也受到包覆材料韧性的影响,总的来说,包覆材料的力学性能对 CL-20 的钝化效果有着较显著的影响,强度与韧性都应兼顾,应该让包覆层分子处于一种既韧又硬的状态,既能对撞击起到缓冲作用,又能起到保护作用。

表 4 TPU 包覆后 CL-20 的撞击感度(包覆比 3%)

Table 4 Impact sensitivity of CL-20 coated with TPU

| sample | H_{50}/cm |
|------------|--------------------|
| CL-20 | 22.3 |
| TPU1/CL-20 | 40.3 |
| TPU2/CL-20 | 46.2 |
| TPU3/CL-20 | 26.3 |

3.5 不同硬段含量弹性体包覆 CL-20 后的表面能

采用薄层毛细渗透法^[10-12]测定了包覆前后 CL-20 的表面能(见表 5),由表 5 可以看出,CL-20 被弹性体包覆后表面能 γ_s ,表面非极性分量 γ_s^{LW} ,表面极性分量 γ_s^{ab} (碱性分量 γ_s^- ,酸性分量 γ_s^+)变化明显,表面极性分量 γ_s^{ab} 仍呈碱性,这是因为包覆材料的表面极性分量也是碱性的缘故。同一包覆比(3%)下,TPU 硬段含量为 35% 和 50% 时,表面能较包覆前有较大的提高,当硬段含量增至 65% 时,表面能出现明显降低,这和撞击感度变化相似。可见聚氨酯热塑性弹性体作为包覆材料,其硬段含量对包覆效果影响较大。

表 5 TPU 包覆后 CL-20 的表面能及其分量值(包覆比 3%)

Table 5 Surface free energy and its polar component of CL-20 coated by TPU $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

| sample | γ_s | γ_s^{LW} | γ_s^{ab} | γ_s^+ | γ_s^- |
|------------|------------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|
| CL-20 | 43.64 | 26.93 | 16.71 | 0.93 | 92.91 |
| TPU1/CL-20 | 50.94 | 32.93 | 16.12 | 1.98 | 47.31 |
| TPU2/CL-20 | 51.22 | 19.37 | 31.85 | 1.21 | 211.21 |
| TPU3/CL-20 | 39.54 | 24.05 | 15.49 | 0.51 | 118.01 |

Note: γ_s , surface free energy; γ_s^{LW} , dispersive component; γ_s^{ab} , polar component; γ_s^+ , electron acceptor component; γ_s^- , electron donor component.

3.6 XPS 测试结果分析

根据文献^[13],对样品进行 XPS 测试。以样品表面 C, N, O 三种元素的总量为 100%,从而分别计算 C, O, N 的相对原子质量分数。由样品表面的 N 原子质量分数进而计算包覆度。定义包覆度: $R = (N_0 - N_x) / N_0$, 式中, N_0 为未包覆样品表面 N 原子质量百分数;

N_x 为包覆后样品表面 N 原子质量百分数。包覆 CL-20 的 XPS 测试结果及包覆度计算结果见表 6。

表 6 TPU 包覆后 CL-20 的包覆度

Table 6 Coating degree (R) of CL-20 and CL-20 coated with TPU

| sample | Cl/% | O1/% | N1/% | R/% |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| CL-20 | 55.37 | 32.36 | 12.27 | 0 |
| TPU1/CL-20 | 57.97 | 33.19 | 8.84 | 27.95 |
| TPU2/CL-20 | 58.92 | 37.17 | 3.91 | 68.13 |
| TPU3/CL-20 | 55.21 | 33.25 | 11.54 | 5.95 |

由表 6 可以看出,50% 硬段含量弹性体包覆 CL-20,包覆度达到 68.13%,包覆效果良好,这可能是力学性能适中的弹性体对 CL-20 表面的浸润性良好所致。相比之下,其它两种硬段含量的弹性体包覆效果较差。图 2~5 所示为 CL-20 及用不同硬段含量 TPU 包覆后的 CL-20 样品的 XPS 能谱图。

4 结 论

(1) 以 PEPA/PET 为软段的热塑性聚氨酯弹性体(TPU)作为包覆材料,采用水-溶液悬浮法包覆了 CL-20。

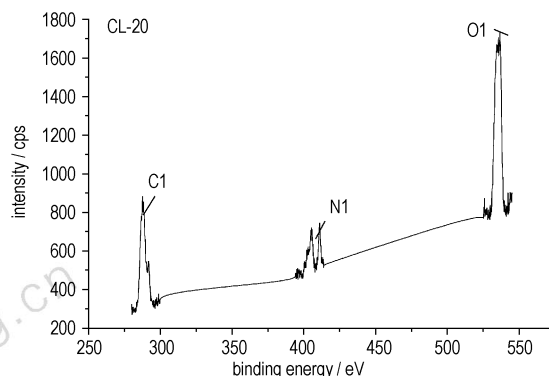


图 2 CL-20 的 XPS 能谱图

Fig. 2 XPS spectra of CL-20

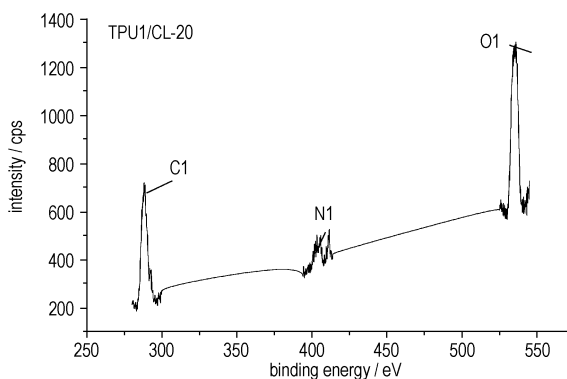


图 3 TPU1 包覆 CL-20 的 XPS 能谱图

Fig. 3 XPS spectra of TPU1/CL-20

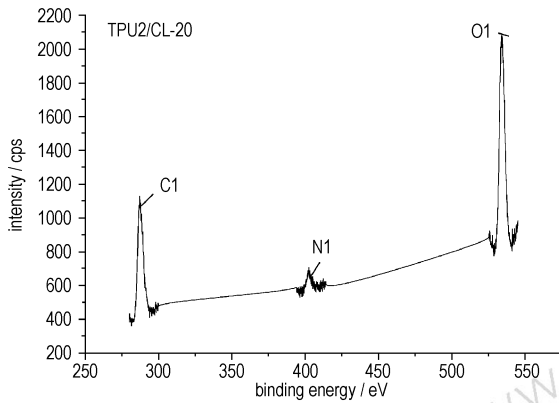


图4 TPU2 包覆 CL-20 的 XPS 能谱图

Fig. 4 XPS spectra of TPU2/CL-20

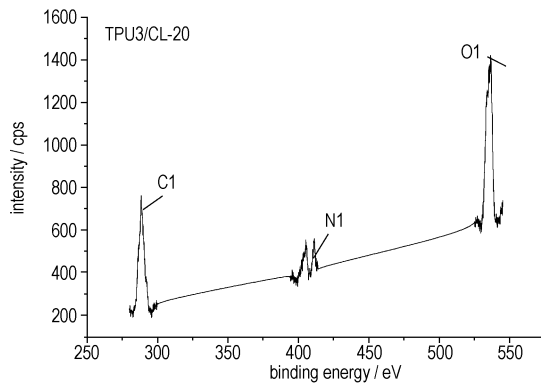


图5 TPU3 包覆 CL-20 的 XPS 能谱图

Fig. 5 XPS spectra of TPU3/CL-20

(2) TPU 硬段含量的不同对包覆 CL-20 后的钝化效果影响较大。当 TPU 硬段含量为 50% 时, TPU 力学性能适中, 包覆 CL-20 后撞击感度的特性落高 H_{50} 达到 46.2 cm, 比包覆前提高了 23.9 cm。同时, 通过 CL-20 被 TPU 包覆前后的表面能变化, 说明不同硬段含量的 TPU 对 CL-20 的包覆效果不同, XPS 测试证实 50% 硬段含量弹性体包覆 CL-20, 包覆度达到 68.13%, 包覆效果良好。

(3) 聚合物钝感包覆 CL-20, 选择包覆材料时其力学性能应该作为一项重要的参考因素。

参考文献:

- [1] 王文俊. 新型含能材料及其推进剂的研究进展[J]. 推进技术, 2001, 22(4): 270.
WANG Wen-jun. Advance on new energetic materials and its application to solid propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(4): 270-273.
- [2] 金韶华, 于昭兴, 刘进全. 六硝基六氮杂异伍兹烷的机械撞击感度[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 17-20.
JIN Shao-hua, YU Zhao-xing, LIU Jin-quan. Impact sensitivity of hexanitrohexaazaisowurtzitanine[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 17-20.
- [3] 陈鲁英, 赵省向, 杨培进, 等. CL-20 炸药的包覆钝感研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 171-173.
CHEN Lu-ying, ZHAO Sheng-xiang, YANG Pei-jin. The coating and desensitization of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 171-173.
- [4] 廖肃然, 罗运军, 孙杰, 等. 水性聚氨酯的合成及其对 CL-20 的包覆[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 336-338.
LIAO Su-ran, LUO Yun-jun, SUN Jie. Synthesis of waterborne polyurethane and its coating on CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 336-338.
- [5] 廖肃然, 罗运军, 杨寅, 等. 用支化水性聚氨酯包覆 HNIW 的研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 22-28.
LIAO Su-ran, LUO Yun-jun, YANG Yin. Research on coating HNIW with water-borne branched polyurethane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 22-28.
- [6] 孟征, 欧育湘, 刘进全, 等. 蜜胺甲醛树脂原位聚合包覆六硝基六氮杂异伍兹烷[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 333-335.
MENG Zheng, OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. Coating of ϵ -HNIW with melamine-formaldehyde resin by in-situ condensatesation polymerization reaction[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 333-335.
- [7] 肖鹤鸣, 李金山, 董海山. 高能体系分子间相互作用研究—含 NNO_2 和 NH_2 混合物[J]. 化学学报, 2000, 58(3): 297-302.
XIAO He-ming, LI Jin-shan, DONG Hai-shan. A study on the intermolecular interactions in energetic systems—The mixtures containing NNO_2 and NH_2 groups[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58(3): 297-302.
- [8] 何吉宇, 谭惠民. 推进剂用热塑性聚氨酯弹性体的合成及表征[J]. 推进技术, 2004, 25(3): 271-273.
HE Ji-yu, TAN Hui-min. Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane elastomer for propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(3): 271-273.
- [9] 陈福泰, 多英全, 罗善国, 等. PEG 嵌段热塑性聚氨酯弹性体的形态结构和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 55-57.
CHEN Fu-tai, DUO Ying-quan, LUO Shan-guo. Effect of molecular weight of polyethylene glycol on the properties and morphology of EO/THF copolyether TPU[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2001, 17(3): 55-57.
- [10] 崔正刚, Binks B P, Clint J H. 薄层毛细渗透技术测定多孔性固体颗粒的表面能成分[J]. 日用化学工业, 2004, 34(4): 207-210.
CUI Zheng-gang, B P Binks, J H Clint. Determination of surface tension and surface tension components of porous particle with sub-pores by thin-layer wicking technique[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2004, 34(4): 207-210.
- [11] 杜磊, 邓剑如, 李洪旭. 表界面化学原理在复合固体推进剂中的应用[J]. 推进技术, 2000, 21(1): 64-66.
DU lei, DENG Jian-ru, LI Hong-xu. Application of surface and interface chemistry principles to solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(1): 64-66.
- [12] 杜美娜, 罗运军. CL-20 表面能及其分量的测定[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 36-39.
DU Mei-na, LUO Yun-jun. Determination of the surface free energy

and its components of CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007,30(1): 36-39.

[13] 张娟,焦清介,李江存,等. 不同包覆材料对CL-20表面改性的对比研究[J]. *火工品*,2006,3: 23-26.

ZHANG Juan, JIAO Qing-jie, LI Jiang-cun, et al. Study on properties of the coated CL-20 with different material[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006,3: 23-26.

Influence of Thermoplastic Polyurethane Elastomers (TPU) with Different Fraction of Hard Segments on the Coating of CL-20

YANG Yin, LUO Yun-jun, JIU Yong-bin, DU Mei-na, GE Zhen, CHAI Chun-peng

(School of Material Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A series of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with different fraction of hard segments based on poly(ethylene-propylene adipate) (PEPA)/ethylene oxide/tetrahydrofuranpolyether (PET) as soft segments were synthesized. The TPUs were characterized by GPC, FTIR and the tensile testing, and were used to coat the hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) by water suspension method. The coating effects were assessed by testing impact sensitivity, surface free energy and XPS. The results show that impact sensitivity of CL-20 coated with TPU is lowered and affected by fraction of hard segments of TPU. The coating effects of CL-20 is apparently related to the mechanical properties of TPU. The comprehensive properties of TPU with 50% hard segments content are optimum. The special height H_{50} of CL-20 coated by this kind of TPU is 46.2 cm, which increase 23.9 cm than that before coating. The coating degree achieved as 68.13%.

Key words: material science; thermoplastic polyurethane elastomer; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); coating; desensitization; surface free energy