

文章编号: 1006-9941(2008)05-0614-04

GAP基热塑性弹性体的合成及表征

菅晓霞, 肖乐勤, 左海丽, 周伟良, 徐复铭

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:以预聚端羟基叠氮缩水甘油醚(GAP)为软段、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和1,4-丁二醇(BDO)为硬段,采用熔融预聚二步法合成了一种高能低敏感发射药使用的含能热塑性聚氨酯弹性体(ETPE)。确定了反应时间为2 h,熟化时间为3 d。采用红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)、差示扫描量热(DSC)、力学性能测试、动态热机械分析(DMA)等分析测试技术对ETPE的性能进行了表征。结果表明,当—NCO/—OH物质的量比(R 值)为0.98,硬段质量百分含量为40%时,热塑性弹性体的抗拉强度为6.12 MPa,延伸率为71%;在所得ETPE中添加含能增塑剂双(2,2-二硝基丙基)缩甲醛/缩乙醛(BDNPF/A)后,延伸率有所下降。

关键词:有机高分子材料;端羟基叠氮缩水甘油醚(GAP);发射药;热塑性弹性体

中图分类号: TJ55; TQ562

文献标识码: A

1 引言

现代先进武器系统对弹药提出了大威力和高生存能力的要求,低敏感高能发射药兼具低易损性和高能的特点,在提高发射药能量水平的同时,有效地改善其易损性能,提高其生产、贮存和使用的本质安全性,成为21世纪发射药及其装药的发展方向^[1]。采用含能热塑性弹性体(ETPE)被认为是解决目前所面临的高能、低易损性、柔性制造、低成本等一系列问题的技术关键^[2]。

单独使用传统的热塑性聚氨酯弹性体虽可满足机械性能的要求^[3-4],但满足不了发射药的高能量要求,而预聚端羟基叠氮缩水甘油醚(GAP)具有高的能量和密度,优良的燃烧性能和热安定性,较低的玻璃化温度,与推进剂组分有良好的相容性,具有低特征信号和低的感度等特点^[5]。目前着重发展的高能低易损(LOVA)弹药研究中,粘结剂研究是核心,又是关键所在。用含能聚合物作粘结剂是目前火炸药发展的趋势,受到了世界各国的广泛重视。GAP基热塑性弹性体作为发射药用粘结剂,可以满足发射药对力学性能的要求,而有着广阔的发展前景。

关于GAP基的ETPE合成已有一些研究,如2001年,Sylvain D^[6]用GAP,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和2,4-戊二醇合成了含能热塑性弹性体,提出—NCO/—OH物质的量比(R)最佳范围为0.7~1.2,并对其结构进行了IR、¹HNMR和¹³CNMR分析,指出

合成的ETPE易与发射药混合,且可重复应用。2003年,Ampleman G^[7]用不同分子量的GAP、MDI和2,4-戊二醇合成了一系列的ETPE,并测定了ETPE的分子量及不同配方的燃烧热和生成热。本实验以GAP、MDI和1,4-丁二醇(BDO)为原料,用熔融半预聚体(二步)法合成ETPE;为满足发射药力学性能的要求,选择含能增塑剂BDNPF/A(简称A₃)对所得ETPE进行增塑,并分别对力学和动态力学性能进行研究。

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;聚叠氮缩水甘油醚(GAP),相对分子质量3000,羟值(33.58 mg/g KOH),试制品,黎明研究院;1,4-丁二醇(BDO),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,南京化学试剂有限公司;双(2,2-二硝基丙基)缩甲醛/缩乙醛(BDNPF/A),试制品,西安近代化学研究所。

2.2 样品制备

2.2.1 ETPE的制备

将计量好的GAP于90℃下真空脱气3 h,然后充氮气进行保护,加入预热的MDI,在90℃反应2 h,继续升温至100℃,加入预热的BDO,在快速搅拌下待体系达到一定粘度出料,90℃后熟化3 d,得到GAP型热塑性弹性体ETPE。将聚合物于DMF中溶解制成溶液,将该浓溶液倒入聚四氟乙烯模具中,浇铸成厚度为0.5~1 mm的薄膜,室温干燥12 h,再于80℃烘2 d,最后120℃真空干燥10 h,进行力学性能测试。

收稿日期: 2008-08-06; 修回日期: 2008-09-22

作者简介: 菅晓霞(1980-),女,博士生,研究方向为含能材料合成及工艺。e-mail: jxx259@yahoo.com.cn

2.2.2 A₃ 增塑的 ETPE 的制备

将上述制备的 ETPE 于 DMF 中溶解制成溶液,加入 A₃ 增塑剂混合均匀,将该混合溶液倒入聚四氟乙烯模具中,浇铸成厚度为 0.5 ~ 1 mm 的薄膜,室温干燥 12 h,再于 80 °C 烘 2 d,最后 120 °C 真空干燥 10 h,进行力学性能测试。

2.3 仪器测试

傅立叶变换红外光谱(FTIR): 将含能热塑性聚氨酯制成薄膜,将薄膜试样用 Bruker Tensor 27 傅立叶红外光谱仪进行红外测试,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 20 次。

差示扫描量热仪(DSC)分析: 升温速率为 10.0 °C · min⁻¹,样品量为 3.0 mg 左右。

力学性能测试: 将样品按 ASTM D882 标准切成哑铃型,用 INSTRON-3367 型精密万能材料试验机测试其抗拉强度和延伸率,测试温度为(20 ± 2) °C,拉伸速率为 10 mm · min⁻¹。

动态热机械分析: 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(tanδ),温度范围为 -60 ~ 80 °C,频率 1 Hz,升温速率 3 °C · min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 反应时间的选择

预聚体反应时间可以通过二正丁胺法测定预聚反应中异氰酸酯的含量变化来确定,结果如图 1 所示。

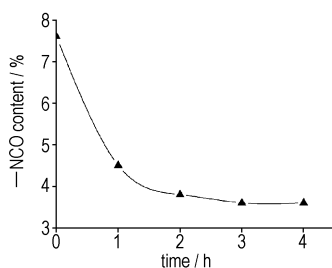


图 1 预聚物中—NCO 含量随反应时间的变化

Fig. 1 The relationship of reaction time and —NCO content

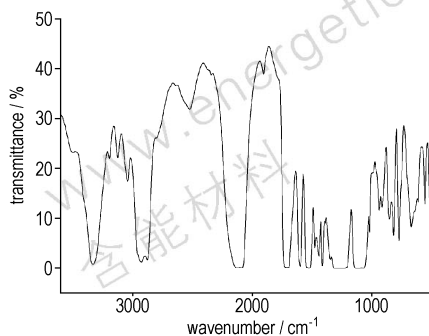


图 2 ETPE 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of ETPE

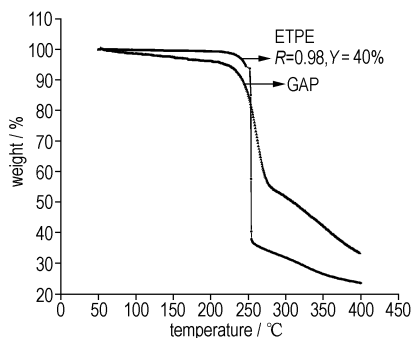


图 3 ETPE 及 GAP 热重曲线

Fig. 3 TG curves of ETPE and GAP

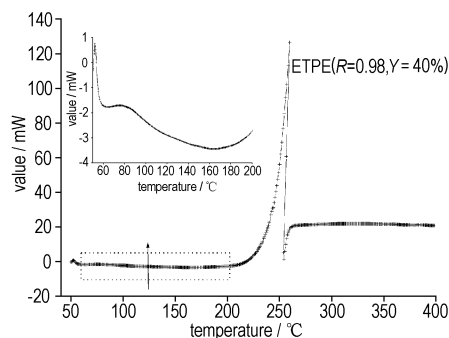


图 4 ETPE 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of ETPE

由图 1 可以看出,预聚反应 1.5 h 后—NCO% 缓慢下降,这是因为随着反应时间的延长,预聚体的分子量逐渐增大,从而使 GAP 预聚物的端羟基与—NCO 反应减缓的缘故,反应 2 h 以后—NCO% 基本达到理论值(3.82%),因此可以认为预聚反应到达终点,故选择预聚反应时间为 2 h。

3.2 后熟化时间的确定

熟化是使热塑性聚氨酯弹性体分子链继续增长的过程,它对体系是否反应完全及聚合物性能影响较大。熟化时间太短,不利于体系反应完全;熟化时间太长,不但延长生产周期、增加成本,而且还可能导致聚合物链的降解作用等^[8]。因此,选择合适的后熟化时间,对优化 ETPE 的合成工艺是很有意义的,结合发射药用聚氨酯弹性体的设计要求,确定后熟化时间为 3 d。

3.3 ETPE 的 FTIR 分析

图 2 为 R = 0.98,硬段含量 Y = 40% 的 ETPE 的

FT-IR 谱图。聚氨酯的特征结构(—N—C(=O)—O—)图中各峰的归属^[9]分别为: 3500 ~ 3123.26 cm⁻¹ 为 NH 及其氢键的伸缩振动峰、1705 cm⁻¹ 为酰胺 I 带 C=O 的伸缩振动峰、1542.08 cm⁻¹ 为酰胺 II 带 NH 的变角振动峰、1390 cm⁻¹ 为酰胺 III 带 C—N 的伸缩振动峰; 2160 ~ 2095 cm⁻¹ 为 —N₃ 特征吸收峰, 1243.95 cm⁻¹ 为 C—O—C 的不对称伸缩峰, 1594.9 cm⁻¹ 和 1611.3 cm⁻¹ 为苯环的特征峰。

3.4 热分析

聚氨酯弹性体的热解过程一般可分为两个阶段:首先是氨基基的热解,温度为 240 ~ 260 °C,然后是多元醇的热解^[10]。由于多元醇与氨基基的热解温度相近,所以一般无法区分。图 3 为硬段含量 40% 的 ETPE 和 GAP 的热失重曲线,图 4 为硬段含量 40% 的 ETPE 的 DSC 曲线。

从图3可看出,GAP预聚物在220℃时出现较明显的失重现象,而ETPE($R=0.98, Y=40\%$)在250℃出现较明显的失重,说明GAP引入聚氨酯后其热稳定性有所提高。

从图4可看出,在80℃时为软硬段间氢键解离吸热宽峰,在250℃的吸热峰为硬段结晶熔化吸热峰,这是因为在更高温度下退火处理时,硬段间氢键解离峰可能消失,并与硬段结晶熔化峰重合。采用熔融法合成ETPE时,其后熟化过程实质上已包括了一个退火处理过程,所以在图4中,各种氢键解离峰已变得很弱或消失。

3.5 力学性能分析

为考察不同 R 值,不同硬段质量含量(Y)对力学性能的影响,合成了 $Y=35\%$, R 分别为0.90和0.98的ETPE试样,及 $R=0.98, Y$ 分别为30%、40%和50%的ETPE试样,对其抗拉强度和延伸率进行了分析。

图5为相同硬段含量($Y=35\%$), R 值分别为 $R=0.9$ 和 $R=0.98$ 的ETPE的抗拉强度-延伸率曲线。图6为相同 R 值($R=0.98$), Y 分别为30%、40%和50%的ETPE的抗拉强度-延伸率曲线。由图5可看出, $R=0.90$ 的ETPE的抗拉强度、延伸率较 $R=0.98$ 的ETPE小许多,这是由于 R 值较小导致ETPE分子量较低,从而失去高聚物的力学特征,致使延伸率和抗

拉强度均较低。另外 $R=1.10$ 的ETPE在制膜过程中,不能被溶剂所溶解,可能是由于 R 值过大发生交联所致。从图6可看出,当延伸率一定时,随着硬段含量的增加抗拉强度升高,而当抗拉强度一定时,随着硬段含量的增加延伸率降低,原因是随着硬段含量的增加,氢键浓度增大从而导致微相分离程度增加,物理交联作用增大。由图6还可以得出,当硬段含量 $Y=40\%$, $R=0.98$ 时,得到的ETPE力学性能较佳,抗拉强度为6.12 MPa,延伸率为71%。

图7为 $R=0.98, Y=40\%$ 的ETPE添加10%(质量分数)的含能增塑剂 A_3 前后抗拉强度和延伸率的关系曲线变化图。由图7可以看出,加入增塑剂 A_3 后,ETPE的延伸率降低。理论上,当聚合物的分子量足够大时,增塑剂 A_3 的加入可以增加ETPE分子的柔顺性,增大延伸率,而实际测试结果却恰恰相反,这有可能是由于合成的ETPE分子量不够大的缘故。

3.6 动态力学热分析

为了测量聚氨酯在振动负荷下动态模量和力学损耗与温度的关系,对不同硬段含量的ETPE和经 A_3 增塑后的ETPE的温度-储能模量关系和温度-损耗角正切关系的测试结果如图8、图9和图10所示。

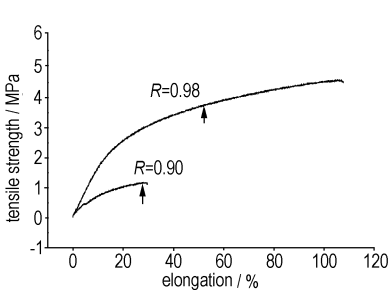


图5 不同 R 值的ETPE抗拉强度-延伸率曲线

Fig. 5 Mechanical properties of ETPE with different mole ratio of $-NCO$ to $-OH$ (R)

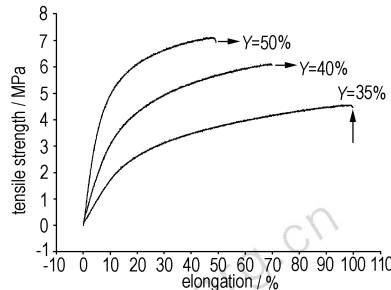


图6 不同硬段含量 Y 的ETPE抗拉强度-延伸率曲线

Fig. 6 Mechanical properties of ETPE with different contents of hard segment

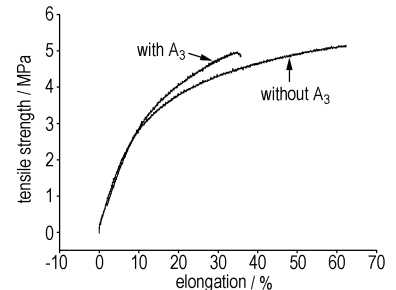


图7 ETPE添加 A_3 前后力学性能对比

Fig. 7 Mechanical properties of ETPE with and without plasticizer A_3

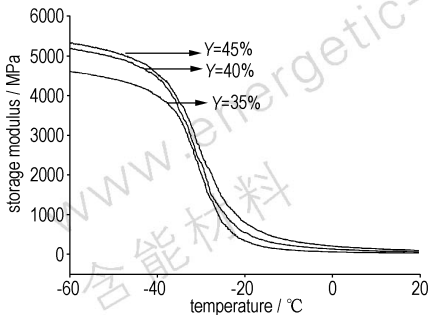


图8 不同硬段含量的ETPE温度-储能模量关系

Fig. 8 T -storage modulus curves of ETPE with different contents of hard segment

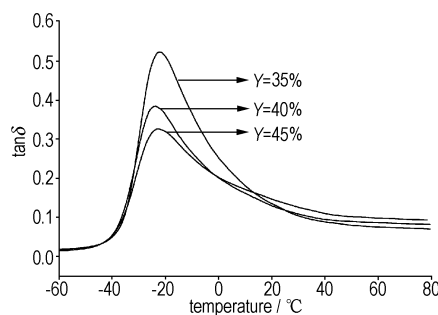


图9 不同硬段含量的ETPE温度-损耗角正切关系

Fig. 9 T - $\tan\delta$ curves of ETPE with different contents of hard segment

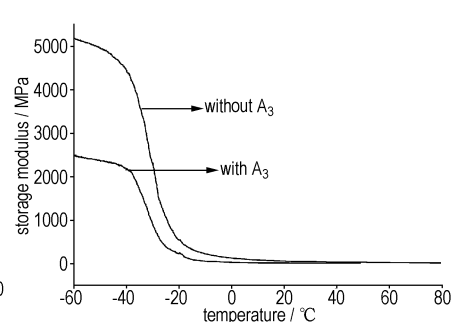


图10 ETPE加入增塑剂前后温度-储能模量关系

Fig. 10 T -storage modulus curves of ETPE with and without A_3

从图8中可以看出,随着温度的升高,ETPE的储能模量均显著降低,且随着硬段含量的增加储能模量随着温度的升高下降幅度增大;在相同温度下ETPE的储能模量随着硬段含量的增加而增加,这表明聚氨酯链段中硬段起到了补强作用,硬段含量越大,材料的储能模量越大。

从图9中看出,随样品中硬段含量的增加,反映ETPE链段扭动和转动的 α 松弛峰强度降低,同时伴随着半高峰宽的增加,说明三种样品中软、硬段相的相容性程度在此硬段含量范围内随着硬段含量的增大而增大,即软、硬段之间氢键较多,使得微相分离特征不是很明显。

从图10中可以看出,添加一定量增塑剂 A_3 的ETPE($Y=40\%$),其储能模量较低且随着温度的升高下降幅度较未添加增塑剂的ETPE小,说明小分子增塑剂的存在破坏或减少了物理交联及氢键的形成,从而使储能模量降低。

4 结果与讨论

(1) 选用GAP预聚物、MDI及BDO为主要原料,采用二步法合成含能热塑性弹性体,当硬段含量 $Y=40\%$, $R=0.98$ 时,得到的ETPE力学性能较佳,抗拉强度为6.12 MPa,延伸率为71%。

(2) 在所得ETPE中添加含能增塑剂BDNPF/ A 后,延伸率有所下降,其性能需要进一步改进。

参考文献:

[1] 徐复铭. 21世纪先进发射药(2):低敏感高能发射药一新配方、装药、点火和理论模拟技术[J]. 火炸药学报,2003,26(4):1-4.

- XU Fu-ming. The insensitive high energy propellants in the 21th century[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 1-4.
- [2] 冯增国. 含能粘合剂合成研究新进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,1999(4):1-10.
FENG Zeng-guo. New advances in the synthesis of energetic binder[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 1999(4): 1-10.
- [3] 多英全,罗运军,罗善国. 新型热塑性聚氨酯弹性体微相分离的定量研究[J]. 火炸药学报,2000(4):58-60.
DUO Ying-quan, LUO Yun-jun, LUO Shan-guo. Quantitative estimate of phase segregation of a new type of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(4): 58-60.
- [4] Paik Sung C S, Smith T W, Sung N H. Properties of segmented polyether PU based on 2,4-TDI[J]. *Macromolecules*, 1980(13): 117-121.
- [5] 王泽山. 含能材料概论[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2006.
- [6] Sylvain D, Andre M, Ampleman G. Energetic compolyurethane thermoplastic elastomers: Canada, CA2330713[P]. 2001-09-02.
- [7] Ampleman G. Heats of combustion and formation of new energetic thermoplastic elastomers based on GAP, poly NIMMO and poly GLYN[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(3): 101-106.
- [8] 陈福泰,多英全,罗运军,等. 新型热塑性聚氨酯弹性体粘合剂的合成与表征[J]. 导弹与航天运载技术,2000,21(6):21-22.
CHEN Fu-tai, DUO Ying-quan, LUO Yun-jun, et al. Synthesis and characterization of novel thermoplastic polyurethane as thermoplastic elastomers propellant binder[J]. *Missiles and Space Vehicles*, 2000, 21(6): 21-22.
- [9] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000.
- [10] 袁开君,江治,李疏芬,等. 聚氨酯弹性体的热分解动力学研究[J]. 应用化学,2005,22(8):861-864.
YUAN Kai-jun, JIANG Zhi, LI Shu-fen, et al. Kinetics of thermal degradation of polyurethane elastomers[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2005, 22(8): 861-864.

Synthesis and Characterization of GAP-based Thermoplastic Elastomer

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

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

Abstract: Using prepolymerized glycidyl azide polymer (GAP) as soft segments, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol(BDO) as hard segments for the purpose of insensitive high energy propellants, an energetic thermoplastic elastomer (ETPE) was synthesized by melt-prepolymerization, and was characterized by FTIR, TG, tensile strength test and DMA. The results show that the reaction time and aging time for ETPE synthesization are 2 h and 3 d respectively. And the tensile strength (δ) of the ETPE is 6.12 MPa, and the elongation(ϵ) is 71% when hard segment is 40% in weight and the mole ratio of $-NCO$ to $-OH$ (R) is 0.98. After adding plasticizer BDNPF/ A (A_3) in the ETPE, δ is invariability, but the elongation decreases.

Key words: organic polymer materials; glycidyl azide polymer(GAP); gun propellant; energetic thermoplastic elastomer