

文章编号: 1006-9941(2012)03-0319-05

HQEE 扩链聚氨酯弹性体的形态结构及动态流变行为

蒋海^{1,2}, 杨序平^{1,2}, 杨文彬², 黄辉³, 李尚斌³

(1. 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地西南科技大学, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 针对推进剂粘合剂的需要, 采用熔融预聚二步法合成了以环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚(PET)为软段、间苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)和对苯二酚-双(β -羟乙基)醚(HQEE)为硬段的热塑性聚氨酯弹性体(TPU), 采用动态流变行为分析, 红外光谱(FTIR), 广角X射线分析(WAXD), 动态热机械分析(DMA), 凝胶渗透色谱(GPC)和硝化甘油吸收等分析技术对TPU的结构、性能和动态流变行为进行研究。结果表明, TPU的储能模量、损耗模量、复数黏度随硬段含量增加而增大, 硬段含量为45%的TPU具有最佳的复数黏度, 具有典型的微相分离特征和聚醚聚氨酯的结构特征, 具有较低的软段玻璃化转变温度和较高的相对分子质量, 以及与硝酸酯良好的相容性, 并且所有硬段含量的TPU均无明显的结晶形态。

关键词: 高分子化学; 热塑性聚氨酯; 流变学行为; 弹性体; 微相分离

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.012

1 引言

随着热塑性弹性体(TPE)在理论研究与应用方面的不断深入与成熟, 热塑性弹性体在推进剂或火药中的应用引起了推进剂研究者的重视, 在固体推进剂中采用热塑性弹性体为粘合剂, 可以解决传统热固性推进剂加工不良品和超期服役推进剂难以回收利用、生产效率低下、批间重复性差的问题, 并且使其具有优异的高低温力学性能^[1]。但这些粘合剂都存在着玻璃化温度较高, 加工温度较高, 与硝酸酯相容性差等问题, 使其在推进剂中的应用受到限制^[2-3], 如Gerald E M^[4]采用氧己烷或四氢呋喃等合成出ABA型系列的TPE, 虽然具有较低的加工温度, 但性能好的产品 T_g 较高, 并且与硝酸酯相容性不是很理想; Henry C A^[1]合成的TPE加工温度太高, 并且合成条件比较苛刻。因此, 研究新型热塑性聚氨酯弹性体为粘合剂, 具有非常重要的现实意义。

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是一类由热力学上不相容的硬段和软段交替组成的(A-B) n 型线性多嵌

段聚合物, 由于具有独特的微相分离结构, 因此其力学性能相当优异。将其作为推进剂的粘合剂使用, 可望获得具有良好加工性能的新型热塑性推进剂^[5]。其优良的性能是受其特殊的微观结构控制的, 许多研究者对热塑性聚氨酯弹性体的结构和性能关系进行了深入系统地研究^[6]。本实验通过合理的软硬段配比, 首次选择以环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚为软段, 间苯二亚甲基二异氰酸酯为硬段, 用对苯二酚-双(β -羟乙基)醚(HQEE)为扩链剂, 合成了能够与硝酸酯相容并能应用于推进剂中作为粘合剂的聚醚型热塑性聚氨酯弹性体, 并对其结构和性能的关系及流变性进行了研究。

2 实验部分

2.1 主要原料

环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚(P(E-CO-T)): 羟值为 $27.3 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, 数均相对分子量为4100, 环氧乙烷(EO)和四氢呋喃(THF)的摩尔链节比为50/50, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气干燥2 h使用, 化工部黎明化工研究院提供; 间苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI): 纯度 $>99.5\%$, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司提供; 对苯二酚-双(β -羟乙基)醚(HQEE): 比利时Acros Organics BVBA公司提供; 二丁基二月桂酸锡: 催化剂, 上海化学试剂有限公司提供。

2.2 样品的制备

采用熔融预聚二步法合成TPU, 将计量好的PET加

收稿日期: 2011-11-30; 修回日期: 2012-01-10

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目(No. 11176025); 四川省科技厅自然科学基金(No. 2006J13-061)

作者简介: 蒋海(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事新型高分子功能材料研究。e-mail: haiyang2000jh@126.com

通讯联系人: 杨序平(1965-), 男, 副教授, 主要从事含能材料与高分子材料的研究。e-mail: yangxuping@swust.edu.cn

入反应釜中,在 100 °C 抽真空脱气 2 h,然后体系放空,并充氮气保护,加入预热的 XDI 和少量已干燥的催化剂,匀速搅拌反应 3 h,并持续升温到 110 °C,然后加入已脱水预热的 HQEE,快速搅拌反应 5 ~ 10 min,停止充氮气抽真空,继续反应 3 ~ 5 min 后,将产物倒入贴有聚四氟乙烯薄膜的模具中,在 110 °C 真空干燥箱中熟化 10 h 左右,最后脱模得到产物,室温下放置 10 h 后使用。

动态流变样品制备: 在 100 °C 和 10 MPa 压力下,用 RAY-RAN test equipment. ltd 公司 RR/TSMP/134 型微型注塑机制成厚度 2 mm,直径为 25 mm 的圆片待测。

动态力学性能样品制备: 在 100 °C 和 10 MPa 压力下,用 RAY-RAN test equipment. ltd 公司 RR/TSMP/134 型微型注塑机制成 17.5 mm × 10 mm × 2.5 mm 长条形的样品待测。

2.3 性能测试

动态流变性能测试: 通过德国 HAAKE 公司的 RS6000 高级旋转流变仪,采用扭转方式对样品进行动态扫描,温度为 90 °C,应变为 5%,扫描频率 0.1 ~ 100 Hz。

(傅里叶变换) 红外吸收光谱 (FTIR): 测试通过美国尼高力公司的 Nicolet-6700 傅里叶红外吸收光谱仪,采用 ATR 全反射技术扫描样品,入射角为 55°,光谱范围 4000 ~ 500 cm^{-1} ,波数精度 0.01 cm^{-1} 。

动态力学性能测试: 采用美国 TA 公司 Q800 型动态力学分析仪测定其动态力学性能,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,样条规格为 17.5 mm × 10 mm × 2.5 mm。

广角 X 射线分析 (WAXD): 采用荷兰帕纳科公司 XPertPRO 型 X 射线衍射仪进行 WAXD 分析。

凝胶渗透色谱分析 (GPC): 采用美国 Agilent 公司 Agilent1100/1200 型凝胶渗透色谱仪测定相对分子质量及其分布,波长范围: 190 ~ 600 nm,样品质量为 20 mg 左右,溶剂为四氢呋喃。

硝酸酯相容性实验: 将切碎好的颗粒状 TPU 浸在硝化甘油中 72 h 后取出称重,以后每隔 2 h 称重一次,直到两次结果之间偏差不超过 1%。

3 结果与讨论

3.1 动态流变行为的分析

图 1 为不同硬段含量 TPU 在 90 °C 的复数黏度与频率的关系曲线。从图 1 中可以看出,随着频率的增加 TPU 的复数黏度逐渐降低,表现出剪切变稀的现象和典型的假塑性流体的特征,但在高频区其复数黏度下降速度较平缓。这是因为随着硬段含量的增加,TPU 中分子

链之间的物理缠结逐渐聚集在一起,同时分子间形成的氢键和扩链剂 HEQQ 基团间形成的分子间作用力起着物理交联点的作用,共同形成一种微区。在低频率下,这种微区结构保持稳定,TPU 熔体表现剪切变稀现象。随着频率的增加达到一个临界频率,剪切力开始破坏微区的分子间缠结点,所以在高频区,互相缠结的链段的移动跟不上频率增大后剪切力的变化,表现出复数黏度下降缓慢的趋势。同时从图 1 还能看出,随着硬段含量的增加,TPU 的复数黏度也逐渐增加。

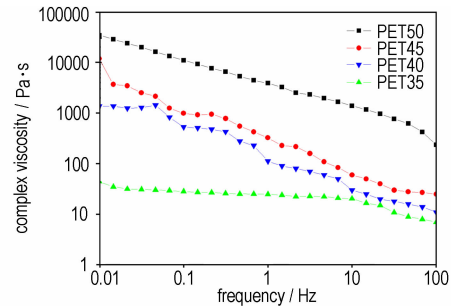


图 1 频率对复数黏度的影响

Fig. 1 Effect of frequency on complex viscosity

图 2 为不同硬段含量 TPU 在 90 °C 的储能模量 (G') 与频率的关系曲线。储能模量表示流体的弹性分量,衡量熔体通过熵弹性存储能量的能力,常用来表征聚合物的弹性。从图 2 中可以看出,随着频率的提高,TPU 的储能模量逐渐增加,这是因为随着频率的提高,分子链之间的物理交联被破坏,运动能力增加,更容易对应变做出反应,所以储能模量增加。从图 2 还能看出,随着硬段含量的增加,扩链剂 HEQQ 与 XDI 之间的氢键缔合数目增多,氢键加强了硬段的聚集,导致硬段与软段之间的微相分离趋于完全,因此储能模量增加。图 3 为不同硬段含量 TPU 在 90 °C 的损耗模量 (G'') 与频率的关系曲线。从图 3 中可以看出,损耗模量变化趋势与储能模量变化趋势一致,随着硬段含量的增加,体系中长链分子含量增大,分子间的缠结作用增大,流动阻力增大,因此粘性流动消耗的能量增大。

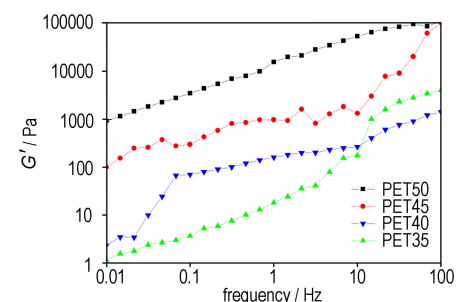


图 2 频率对储能模量的影响

Fig. 2 Effect of frequency on storage modulus

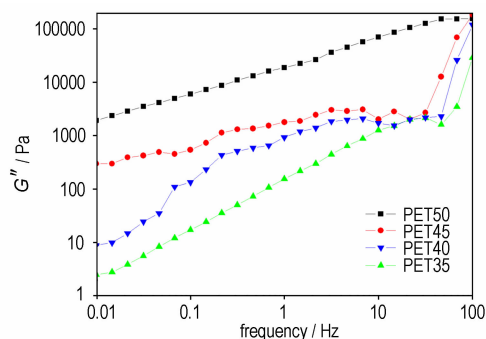


图3 频率对损耗模量的影响

Fig. 3 Effect of frequency on loss modulus

3.2 FTIR 的分析

采用 ATR 全反射技术对不同硬段含量的 TPU 分子结构进行定性表征,得 TPU 的 FTIR 谱图(图 4)。从图 4 可看出,虽然硬段含量不同,但其 FTIR 的谱图极为相似。聚氨酯的特征结构在图 4 中峰值的归属分别为:在 1127 cm^{-1} 是聚醚型聚氨酯中特有的 C—O—C 基特征振动峰,而 1257 cm^{-1} 是 OH 的变形振动峰,在 1044 cm^{-1} 处是 C—O 在脂族醚中的伸缩振动, 1709 cm^{-1} 为酰胺 I 带 C=O 的伸缩振动峰、 1544 cm^{-1} 为酰胺 II 带 NH 的变形振动峰、 1305 cm^{-1} 处为酰胺 III 带 C—N 伸缩振动峰; 1577 cm^{-1} 和 1627 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩振动峰, 2918 cm^{-1} 处对应的是 CH_2 伸缩振动峰; 3324 cm^{-1} 处是 TPU 中氢键化 NH 伸缩振动峰,这表明 NH 氢键化强度很高,硬段聚集能力很强,微相分离程度好。综合谱图的归属与定性分析表明,该弹性体具有以 PET 为软段的聚醚型聚氨酯的结构特征。

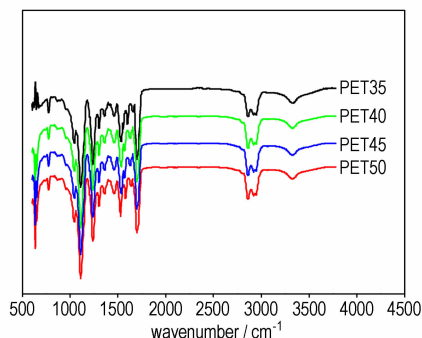


图4 TPU 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of TPU

3.3 DMA 的分析

动态力学性能测试(DMA)可以反映聚合物中各组分的玻璃化转变情况,并提供 TPU 模量随温度的变

化规律和材料微相分离的程度,为了进一步分析不同硬段含量 TPU 分子结构和微相分离行为,采用 DMA 对其进行表征,所得损耗角正切-温度关系和储能模量-温度关系的测试结果分别如图 5 和图 6 所示。

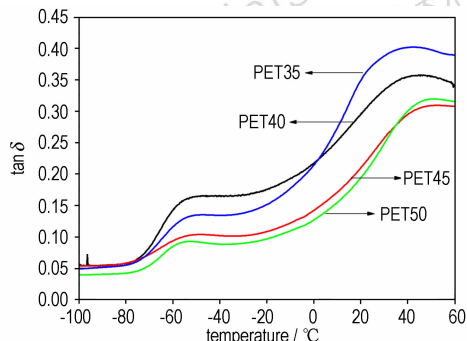
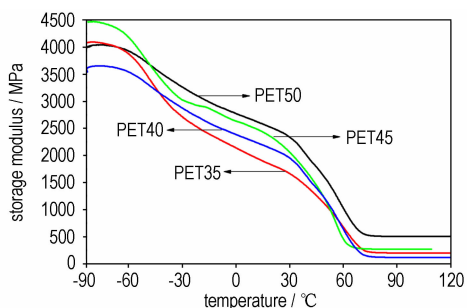
图5 不同硬段含量 TPU 的 $\tan\delta$ - t 曲线Fig. 5 $\tan\delta$ - t curves of TPU with different hard segment contents

图6 不同硬段含量 TPU 的储能模量-温度曲线

Fig. 6 Storage modulus-temperature curves of TPU with different hard segment contents

从图 5 中可以看出,不同硬段含量的 TPU 在 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右出现 $\tan\delta$ 峰,明显显示出两相结构和在软硬段微区的界面区发生了软硬段之间的混合,相比菅晓霞等^[7]所合成的 GAP 基 ETPE,陈福泰等^[8]合成的 IPDI 基 TPU,本文合成的 TPU 的 $\tan\delta$ 峰值比其低了 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,也就是说比其拥有更低的玻璃化转变温度。并且随着硬段含量的增加,TPU 的 $\tan\delta$ 的 β 松弛峰温 T_{β} (即软段玻璃化转变温度)逐渐降低,而 $\tan\delta$ 的 α 松弛峰温 T_{α} (即硬段玻璃化转变温度)逐渐增加,但增降的幅度都不是很明显。这是因为软段的玻璃化转变温度主要取决于软段本身的结构,即使有部分硬段溶入软段相,但对整个软段分子链运动影响也不大,而且 HQEE 中含有苯环结构,增加了 XDI 基聚氨酯中硬段的刚性,硬段之间内聚能增大,导致其玻璃化温度向高温方向移动。这进一步说明了 TPU 中存在两相分离的微结构,并且随着硬段含量的增加,其微相分离趋于完整。

从图 6 中可以发现,随着硬段含量的增加,弹性体

的储能模量逐渐增大,硬段含量为 50% 的储能模量最大,且随着温度的增加,储能模量也逐渐降低。在 $-60 \sim -20$ °C 左右其储能模量随温度的升高呈线性降低,形成一个很窄的温度区,其对应软段相分子链的激发运动,当温度升高到 $30 \sim 70$ °C 左右其储能模量再次迅速降低,其对应硬段相分子链的激发运动,随着温度的进一步升高,其储能模量基本保持不变。这表明随着硬段含量的增加,硬段与软段之间的相容性降低,其软段和硬段之间的微相分离程度增大。

3.4 WAXD 分析

不同硬段含量 TPU 的 WAXD 曲线如图 7 所示。从图 7 中可看出,所有不同硬段含量 TPU 的 WAXD 曲线上只能看到平滑的非晶漫散射峰,没有结晶衍射峰出现。从结构上分析,用作软段的环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚不易结晶^[9],间苯二亚甲基二异氰酸酯为非对称结构,有两种异构体存在并且异氰酸酯基和苯环之间有亚甲基,扩链剂中含有苯环,空间位阻效应大,使分子链刚性增强,柔顺性变差,不同程度地阻碍链段的运动,影响链段在结晶时扩散、迁移,因而以环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚为软段,具有非对称结构的间苯二亚甲基二异氰酸酯和对苯二酚-双(β -羟乙基)醚为硬段所合成的 TPU 很难结晶,整个产品为完全无定形结构,有利于用作推进剂的粘合剂。

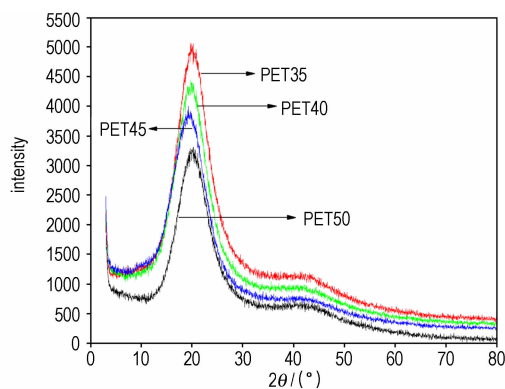


图 7 不同硬段含量 TPU 的 WAXD 曲线

Fig. 7 WAXD curves of TPU with different hard segment contents

3.5 相对分子质量的表征

由于 TPU 的相对分子质量及分布对其黏度、力学性能和后期加工性能有重要影响,所以采用凝胶渗透色谱(GPC)法,对硬段含量为 45% 的 TPU 进行表征,所得的谱图如图 8 所示。

如图 8 所示,硬段含量为 45% 的 TPU 的 GPC 谱图

呈现单峰,峰型基本保持对称,没有其它杂质峰,可以说反应比较完全。根据文献报道^[10],典型的 Hyeas4004 型 TPU 的数均相对分子量一般在 35000 ~ 50000 左右;而硬段含量为 45% 的 TPU 其数均相对分子量为 47800,重均相对分子质量 107550,分散指数为 2.25,拥有较高的相对分子质量和低分散指数,符合文献所述 TPU 数均相对分子质量的范围。

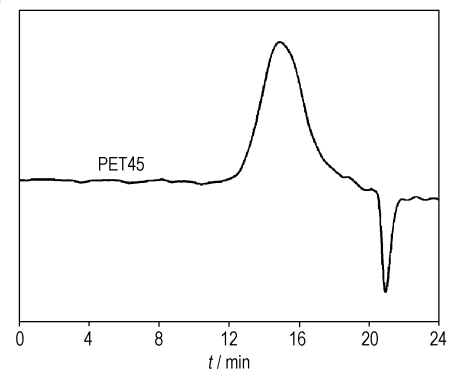


图 8 不同硬段质量分数的 TPU 的 GPC 谱图

Fig. 8 GPC curve of TPU with different hard segment contents

3.6 TPU 对硝酸酯的吸收能力

TPU 对硝酸酯吸收能力的强弱,是衡量 TPU 是否满足推进剂粘合剂的一个重要指标。因此对 TPU 与硝酸酯相容性进行了实验,结果见表 1。从表 1 中可以看出,随着硬段含量的增加,TPU 对硝酸酯的吸收能力逐渐减弱,硬段含量低于 50% 的 TPU 都完全溶解在硝化甘油中,说明与硝酸酯具有良好的相容性,当硬段含量增加到 50% 时,只有部分溶解在硝化甘油中,与硝酸酯相容性变差,这是因为随着硬段含量的增加,硬段之间有很强的静电力并且形成大量的氢键,能提高硬链段的聚集和有序的排列,使硬段容易聚集在一起,这样长软段不容易进入硬段,同时本实验选用的 HEQQ 扩链剂含有刚性的苯环,这就使得高硬段的 TPU 与硝酸酯的相容性变差。据 Schollenberger^[11] 研究表明聚醚聚氨酯弹性体与硝酸酯的相容性不是很好,但是本实验所研究的 TPU 却与硝酸酯具有比较好的相容性。

表 1 TPU 对硝化甘油的吸收

Table 1 NG absorption of TPU

sample	mass of TPU sample/g	miscibility
PET35	0.7123	dissolved
PET40	0.7020	dissolved
PET45	0.7312	dissolved
PET50	0.7291	partly dissolved

4 结 论

(1) 以环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚为软段,间苯二甲甲基二异氰酸酯和对苯二酚-双(β -羟乙基)醚为硬段,采用熔融预聚二步法合成了热塑性聚氨酯弹性体(TPU),红外分析表明所合成的弹性体具有含 C—O—C 基的聚氨酯的结构特征。

(2) 动态流变行为测试表明,随着频率的提高,TPU 的复数黏度逐渐降低,表现出剪切变稀的现象和典型的假塑性流体的特征,硬段质量分数为 45% 的 TPU 具有最优的复数黏度,而储能模量和损耗模量均随频率提高而增大。

(3) DMA 分析表明,TPU 具有典型的微相分离的结构特征,并且随着硬段含量的增加,硬段与软段之间的相容性降低,其软段和硬段之间的微相分离程度增大,软段均具有较低的玻璃化转变温度。

(4) WAXD 衍射分析结果表明,不同硬段含量的 TPU 均不具有明显的结晶形态。

(5) GPC 和硝酸酯相容性试验表明,TPU 具有较高的相对分子质量和低分散指数,并与硝酸酯有良好的相容性。

参考文献:

- [1] Henry C A. Thermoplastic composites rocket propellant: USP4361526 [P]. 1982.
- [2] Ernie D B. Process for preparing solid propellant grains using thermoplastic binders and product thereof: USP4764316 [P]. 1986.

- [3] Ho Hyung Lee, Shank Won K. Structure and thermal properties of PUU elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50: 80-92.
- [4] Gerald E M. Thermoplastic elastomers having alternate crystalline structure for as high energy binder: USP5210153 [P]. 1993.
- [5] Paik Sung C S, Smith T W. Properties of segmented polyether PUU based on 2,4-TDI[J]. *Macromolecules*, 1980(13): 117-121.
- [6] 何吉宇,谭惠民. 推进剂用热塑性聚酯聚氨酯弹性体的结构与性能[J]. *宇航学报*, 2005, 26(1): 86-89.
- HE Ji-yu, TAN Hui-min. Morphology and properties of thermoplastic polyester polyurethane elastomer for propellants[J]. *Journal of Astronautics*, 2005, 26(1): 86-89.
- [7] 菅晓霞,肖乐勤,左海丽,等. GAP 基热塑性弹性体的合成及表征[J]. *含能材料*, 2008, 16(4): 614-617.
- JIAN Xiao-xia, XIAO Le-qin, ZUO Hai-li, et al. Synthesis and characterization of GAP-based thermoplastic elastomer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 614-617.
- [8] 陈福泰,多英全,李晓萌,等. IPDI 基热塑性聚酯聚氨酯弹性体的形态结构与性能[J]. *北京理工大学学报*, 2001, 21(2): 260-265.
- CHEN Fu-tai, DUO Ying-quan, LI Xiao-meng, et al. Morphology and properties of thermoplastic polyether polyurethane based on IPDI[J]. *Beijing Institute of Technology*, 2001, 21(2): 260-265.
- [9] 张素珍. 环氧乙烷四氢呋喃共聚醚的结构与性能[J]. *北京理工大学学报*, 1992, 12(S1): 39-47.
- ZHANG Su-zhen. Morphology and properties of tetrahydrofuran-ethylene oxide copolyether[J]. *Beijing Institute of Technology*, 1992, 12(S1): 39-47.
- [10] Ernie D B. Process for preparing solid propellant grains using thermoplastic binders and product thereof: USP4764316 [P]. 1986.
- [11] Schollenberger C S, Hewitt L E. Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented elastomers[J]. *Polym Preprints*, 1978, 19: 17-18.

Morphology and Dynamic Rheological Behaviors of Thermoplastic Polyurethane Based on HQEE as Extender

JIANG Hai, YANG Xu-ping, YANG Wen-bin, HUANG Hui, LI Shang-bin

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Southwest University of Science and Technology, School of Materials Science and Engineering, Mianyang 621010, China; 3. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621010, China)

Abstract: According to the requirement of propellant binder, a series of novel segmented thermoplastic polyether polyurethane elastomers (TPU) based on tetrahydrofuran-ethylene oxide copolyether (PET) as the soft segments and 1,3-bis(isocyanatomethyl)benzene (XDI) extended with hydroquinone-bis(β -hydroxyethyl) ether (HEQQ) as the hard segments were synthesized to study the relationships between morphology and properties. The experimental techniques utilized were dynamic rheological behaviors, FTIR, WAXD, DMA, GPC and the miscibility with nitrate ester. The results show that the storage modulus (G'), loss modulus (G'') and the complex viscosity (η^*) of the blends increase gradually with increasing fraction of hard segment content, and the TPU has a higher molecular weight with polyurethane characterization and typical microphase separation, and exhibits excellent the complex viscosity of TPU with 45% hard segment contents to meet requirements of propellant in terms of lower T_g of soft segments, good miscibility with nitrate ester, while the strain decreases WAXD results indicate that all elastomers are completely amorphous at all levels of hard-segment concentration.

Key words: polymer chemistry; thermoplastic polyurethane; rheological performance; elastomer; microphase separation

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.012