

文章编号: 1006-9941(2016)04-0331-05

GAP-ETPE/NC 共混聚合物的制备与性能

胡义文, 郑启龙, 周伟良, 肖乐勤

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用溶液共混工艺, 将聚叠氮缩水甘油醚(GAP)型含能热塑性弹性体(ETPE)与硝化纤维素(NC)进行物理共混, 制得不同质量比的 GAP-ETPE/NC 共混聚合物。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和广角 X-射线衍射仪(WXRD)表征制备的共混聚合物结构, 动态力学热分析(DMA)、万能材料试验机、邵氏硬度仪和热重分析(TG)研究其热学和力学性质。结果表明, 制备的 GAP-ETPE/NC 共混聚合物具有明显的叠氮型聚醚聚氨酯弹性体和硝化纤维素特征, 相容性较好, 热稳定性较单纯 NC 有一定改善。NC 含量增大, 有利于共混聚合物结晶程度的提高, 使其表现出较高的模量和强度, GAP-ETPE 含量增大时, 共混聚合物的延伸率和低温力学性能得到显著改善。其中当 GAP-ETPE/NC 质量比从 5/5 变化到 3/7 时, 共混聚合物抗拉强度由 20.7 MPa 增加至 39.2 MPa, 断裂伸长率由 141% 降至 40.6%。

关键词: 含能粘结剂; 含能热塑性弹性体(ETPE); 硝化纤维素(NC); 共混聚合物

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.003

1 引言

硝化纤维素(NC)是双基推进剂的粘结剂基体, 为含能高聚物材料, 对能量的贡献比端羟基聚丁二烯(HTPB)等惰性粘结剂大, 但受热、机械、冲击波、射流等刺激易发生燃烧转爆轰, 降低武器装备的生存能力, 此外 NC 是线性的半刚性链高聚物, 玻璃化转变温度(T_g)较高, 低温易脆变, 限制了双基推进剂适用温度的拓展^[1-3]。因此对 NC 的改性研究, 于双基推进剂的发展具有积极意义。聚叠氮缩水甘油醚(GAP)作为一种新型含能叠氮类粘合剂, 因其生成热高、低特征信号、低敏感与高能氧化物相容性好等特点, 受到了广泛关注^[4-5]。GAP 加入推进剂后能提高推进剂的比冲和燃速, 与其它含能材料相容并可降低其撞击感度, 特别是 GAP 可减少推进剂燃烧时产生的烟焰, 从而降低火箭/导弹的目标特征信号并减弱对制导系统的干扰^[6-7]。然而 GAP 分子结构中较大的一 CH_2N_3 侧基的存在, 使其主链承载原子数少, 分子间作用力小, 导致力学性能较差^[8-9]。将 NC 与 GAP 热塑性弹性体

进行物理或化学共混改性, 有望获得力学性能互补的一种含能粘结剂。Michael^[10]将 GAP 与 NC 混合后引入推进剂中, 结果表明, GAP 的引入对推进剂的能量性能与力学性能都有所改善。然而随着研究的深入, 发现两者虽然可以实现力学性能互补, 但是 NC 含量提高时, 共混聚合物力学性能的改善一般, 难以达到高能的目标^[11-13]。

基于此, 本研究通过对 GAP 进行改性, 制备延伸率和低温力学性能更佳的聚叠氮缩水甘油醚型含能热塑性弹性体(GAP-ETPE), 再与 NC 进行物理共混得到 GAP-ETPE/NC 共混聚合物, 以期在能量提高的同时, 获得力学性能良好的改性双基推进剂用粘结剂。此外分析了共混聚合物结构与相关性能之间的关系。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

NC, 含氮量 12.0%; GAP, 航天化学动力技术研究院 42 所, 数均相对分子量 $3400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 羟值 34.94 mg/g KOH ; 聚乙二醇(PEG), 上海化学试剂有限公司, 数均相对分子量 $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 阿拉丁试剂, 纯度大于 98%; 一缩二乙二醇(DEG), 化学纯, 上海化学试剂有限公司, 4\AA 分子筛脱水处理; 四氢呋喃(THF), 分析纯, 上海化学试剂有限公司, 4\AA 分子筛脱水 7 d 后备用。

收稿日期: 2015-07-10; 修回日期: 2015-10-10

基金项目: 总装预研基金项目资助(9140A280459)

作者简介: 胡义文(1989-), 男, 博士研究生, 主要从事聚醚聚氨酯弹性体的研究。e-mail: huyiwenn123@163.com

通信联系人: 周伟良(1964-), 男, 研究员, 主要从事固体推进剂含能材料的研究。e-mail: wlzhou331@163.com

2.2 实验过程

GAP-ETPE 的合成: GAP 预聚体原料 60 °C 真空干燥后, 将预热的 MDI 加入到 GAP 预聚体中, 于 80 °C 下搅拌反应 2h, 形成异氰酸酯封端的 GAP, 然后降至 60 °C 后, 加入计量的 PEG 和适量溶剂 THF, 继续快速搅拌反应, 最后加入扩链剂 DEG, 进行扩链反应。而后溶液倒入聚四氟乙烯培养皿(100 mm×100 mm×15 mm)中浇膜, 室温静置过夜, 60 °C 熟化 3 d 即可, 单轴拉伸测试过程中, 其断裂伸长率可达 2068%, 相应抗拉强度为 4.7 MPa。

NC 胶片的制备: 将粉末状含氮量为 12.0% 的 NC 溶于 THF 中, 充分搅拌溶解后配成质量分数为 8% 的溶液, 再加入 1% 二苯胺静置一段时间后, 倒入聚四氟乙烯培养皿中, 自然挥发成较干的膜后, 置于烘箱内 60 °C 烘 10 h 至恒重。

GAP-ETPE/NC 共混聚合物的制备: 通过溶液共混工艺, 在 GAP-ETPE 扩链反应完成后, 将其与用 THF 溶解好的 NC(质量分数 8%) 充分混合均匀, 倒入聚四氟乙烯培养皿中, 室温放置过夜, 60 °C 熟化 3 d。

2.3 测试仪器及条件

傅里叶变换红外光谱(FT-IR): 德国 Bruker 光谱仪器公司的 Tensor 27 傅里叶红外光谱仪。将聚合物胶片试样切成薄片进行衰减全反射红外测试表征, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 20 次, 波数 4000 ~ 500 cm^{-1} 。

广角 X-射线衍射仪(WXRD): D8 Focus X-射线衍射仪, 德国 Bruker 光谱仪器公司。工作电压 40 kV, 工作电流 20 mA, Cu 靶(K_{α} 射线), Ni 滤波, 扫描范围 5° ~ 40°, 扫描速度 8°/min。

单轴拉伸测试: INSTRON3367 型精密万能材料试验机, 美国英斯特朗公司。按照 GB-T528-1998 将样品裁剪成标准哑铃型, 测试温度(20±2)°C, 拉伸速

度为 100 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 每个试样测试 3 次求平均值。

动态力学热分析(DMA): DMA Q800 V7.0 Build 113, 美国 TA 公司。采用 DMA 测试样品的损耗模量(E'')、储能模量(E')及损耗角正切($\tan\delta$), 温度范围 -60 ~ 150 °C, 频率 1 Hz, 升温速率 3 °C· min^{-1} 。

邵氏 A 硬度分析: HTS-200A 数显邵氏硬度仪, 上海精密仪器仪表有限公司。测试温度(20±2)°C, 每个试样测试 3 次求平均值。

热重分析(TG): TGA/SDTA85/e 型 TGA 仪, 样品质量约为 0.5 mg, 测试气氛为氮气, 流速 10.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 50 ~ 600 °C。

3 结果与讨论

3.1 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的 FT-IR 表征

共混聚合物 FT-IR 图谱如图 1 所示。图 1a 中合成的 GAP-ETPE 谱图中未见 3350 cm^{-1} 左右相对窄的自由—OH 峰和 2270 cm^{-1} 处的一NCO 特征吸收峰, 说明—OH 和—NCO 之间反应进行的很完全, 2080 cm^{-1} 处的一 N_3 特征吸收峰非常明显, 3320 cm^{-1} 左右的小宽峰为氨基甲酸酯基团的一NH 伸缩振动峰, 1520 cm^{-1} 处峰对应酰胺 II 带—CNH 的变角振动峰, 表明合成的 ETPE 具有叠氮聚醚型聚氨酯弹性体的结构特征。图 1b 中纯 NC 试样的 C—O—NO₂ 特征吸收峰明显, 随着 NC 含量的减少, 在图 1c 中可以清楚地看到其吸收峰强度逐渐减弱。图 1c 中, 在 1640, 1273, 1064 cm^{-1} 和 824 cm^{-1} 处附近存在—O—NO₂ 的特征峰, 归结于共混聚合物中 NC 的存在, 2100 cm^{-1} 处相对较尖的峰为一 N_3 的特征吸收峰。3307 cm^{-1} 的氨基甲酸酯基团特征峰随着共混聚合物中 GAP-ETPE/NC 质量比减少, 峰型也逐渐变小。

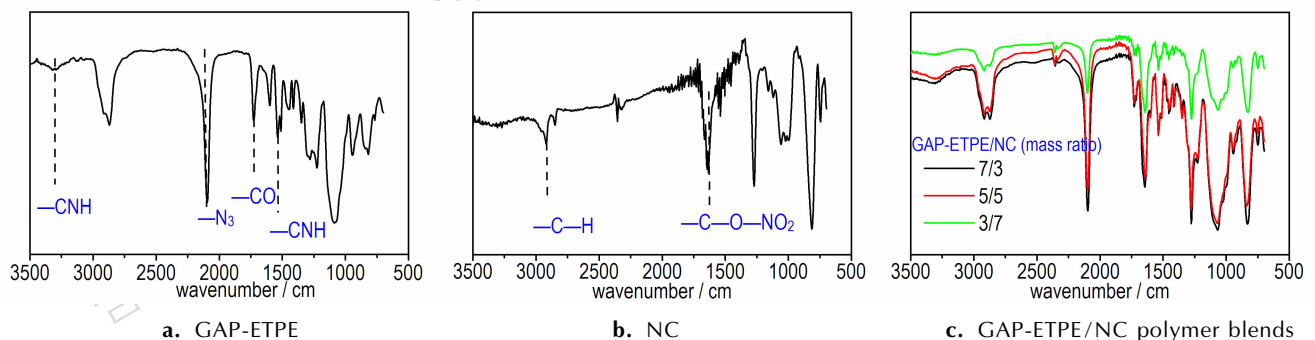


图 1 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的 FT-IR 谱图

Fig.1 FT-IR spectra of GAP-ETPE/NC polymer blends

3.2 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的 WXR D 分析

GAP-ETPE、NC 和 GAP-ETPE/NC 共混聚合物试样的广角 X-射线衍射谱图如图 2。由图 2a 可知, GAP-ETPE 的 WXR D 谱图中 $2\theta=21^\circ\sim 24^\circ$ 峰型弥散, 为 ETPE 中的软段无定型衍射峰 ($2\theta=21.2^\circ$) 和硬段长程有序结构的结晶衍射峰 ($2\theta=23.5^\circ$) 融合而成, 这说明聚氨酯软段和硬段微区中都存在一定结晶取向^[14]。纯 NC 的 WXR D 谱图出现中出现明显双驼

峰, 分别对应为 $2\theta=12.5^\circ$ 和 $2\theta=21.6^\circ$, 衍射峰也较强, 这说明 NC 中结晶较为明显。在 GAP-ETPE/NC 共混聚合物 WXR D 谱图中, $2\theta=12.2^\circ\sim 13.7^\circ$ 和 21.5° 出现两个吸收峰, 且随着 NC 含量的增加, $2\theta=21.5^\circ$ 左右的衍射峰强度逐渐增高。表明, 共混聚合物中 GAP-ETPE 与 NC 之间存在相互作用, NC 的加入促进其结晶取向程度。考虑到共混聚合物结构 (图 3), 可能是两者之间存在一定的氢键作用。

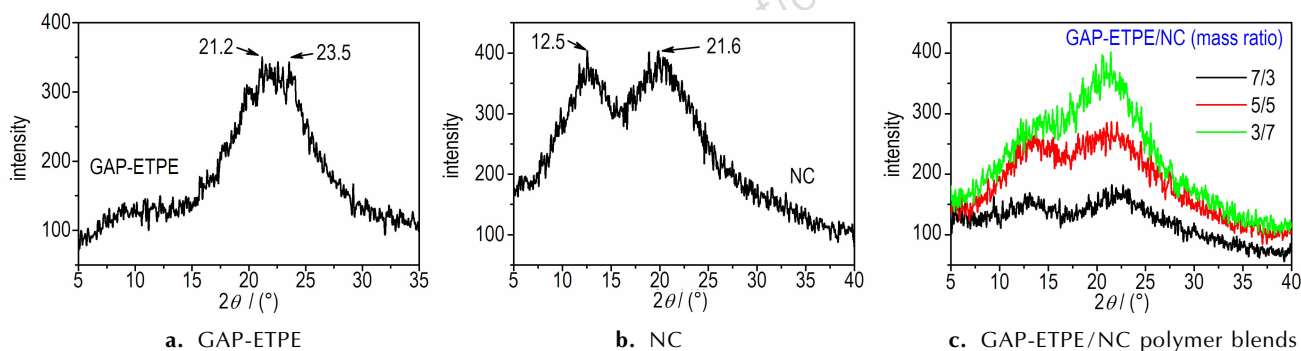


图 2 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的 WXR D 图

Fig. 2 WXR D curves of GAP-ETPE/NC polymer blends

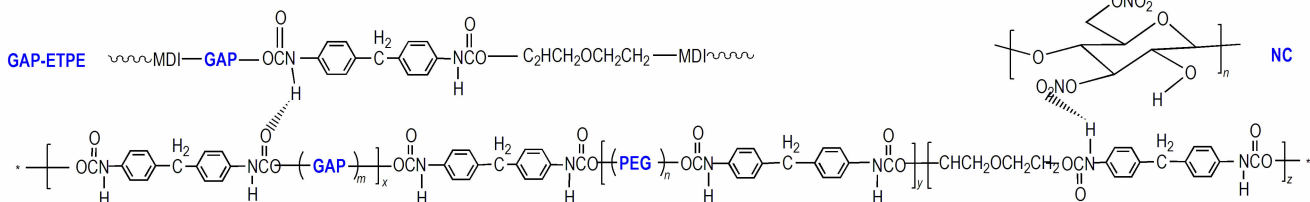


图 3 GAP-ETPE/NC 共混聚合物中部分结构示意图

Fig. 3 Partial structure of GAP-ETPE/NC polymer blends

3.3 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的 DMA 分析

通过 DMA 分析 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的低温力学性能, 其储能模量、损耗角正切值与温度关系曲线见图 4 和图 5。从图 4 可以看出, 纯 NC 试样在低温条件下储能模量较高, 而 GAP-ETPE 储能模量明显较小, 这是由于 NC 为半刚性链分子, 空间位阻高, 弹性形变小因而模量高。随着 GAP-ETPE 质量比的增大, 共混聚合物的储能模量也迅速降低, GAP-ETPE 中由于 GAP 和 PEG 两种高分子的存在, 在共混聚合物之间分布时, 可以起到“内增塑作用”, 增加结构中的自由体积, 有较多的空间进行分子链结构的调整, 致使共混聚合物储能模量明显下降, 这与共混聚合物玻璃化转变温度的变化趋势一致。

损耗角正切峰值对应的温度为 T_g , 由图 5 可以看出, GAP-ETPE/NC 共混聚合物中, 质量比为 5/5 和 3/7 的试样 $\tan\delta$ -温度关系曲线存在两个转变, 分别为主峰 α 转变和一个小峰 β 次级转变, 而质量比为 7/3 的试样只存在一个 α 转变, 说明制备的聚合物混合较为均匀, 材料内部相分布较好, NC 和聚氨酯弹性体形成的亚微观相分离程度小, 且当 GAP-ETPE 质量比较高时, 曲线中只存在一个转变, 共混聚合物形成热力学上均相体系。此外分析 α 转变对应的玻璃化转变温度 T_g , 也可明显看出共混聚合物的 T_g 介于 NC 和 GAP-ETPE 的 T_g 之间, 且随 GAP-ETPE 含量的升高, 共混聚合物 T_g 向低温方向移动。

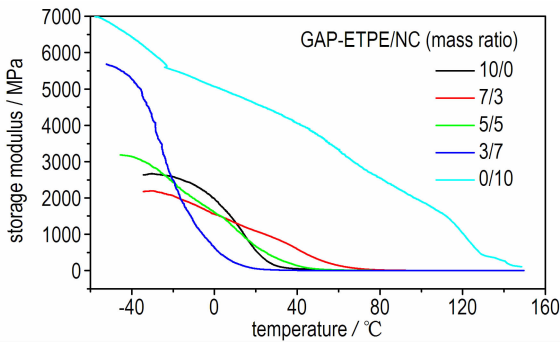


图4 储能模量-温度关系曲线

Fig. 4 The storage modulus-temperature curves

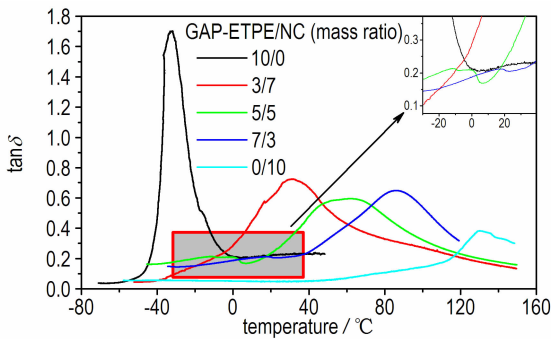


图5 损耗角正切-温度曲线

Fig. 5 The $\tan\delta$ -temperature curves

3.4 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的力学性能

力学性能的研究贯穿整个固体推进剂的配方研制。粘结剂的抗拉强度和断裂伸长率对推进剂的力学性能起着决定性的作用。为考察 GAP-ETPE/NC 共混聚合物力学性能,对不同质量比 GAP-ETPE/NC 共混聚合物进行了单轴拉伸测试和邵氏硬度测量,结果如表 1。

表 1 GAP-ETPE/NC 共混聚合物试样的力学性能

Table 1 The mechanical properties of GAP-ETPE/NC polymerblends

$m(\text{GAP-ETPE})/m(\text{NC})$	σ_m /MPa	ε_b /%	Shore A hardness /HA
10/0	4.7	2068	43.0
7/3	11.2	459	61.8
5/5	20.7	141	84.1
3/7	39.2	40.6	92.8
0/10	65.4	6.9	95.5

Note: 1) σ_m is tensile strength; 2) ε_b is breaking elongation.

从表 1 可以看出,在 GAP-ETPE 含量高的胶片中,NC 的加入可以明显改善 GAP-ETPE 的强度性质,但是也会致使其断裂伸长率大幅下降,这是因为强极性 NC 分子间作用力较大,其中结晶和氢键等作用限制

了链间活动,致使共混聚合物强度增加,而断裂伸长率下降。在 NC 质量比较高的共混聚合物中,可以看出, GAP-ETPE 的加入可以对 NC 起到明显增韧作用,共混物的断裂伸长率得到有效提升。这是因为 GAP-ETPE 是一种含软段和硬段的具有粘弹性共聚物,可以对半刚性纤维素大分子起到“分子内增塑”的作用,使分子链间距变宽,从而提高了共混物的断裂伸长率。当 GAP-ETPE/NC 的质量比为 5/5 时,共混聚合物力学性能较好,其中抗拉强度为 20.7 MPa,断裂伸长率达到 141%。同时随着 NC 含量的提高,其邵氏 A 硬度相应增加,这个结果与共混聚合物氢键及结晶情况相符合: NC 含量的提高,可以提高共混聚合物内部的氢键作用以及结晶取向程度,从而使得材料表现的表观硬度也迅速增加。

3.5 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的 TG 分析

GAP-ETPE/NC 共混聚合物的 TG 曲线如图 6 所示。NC 的起始分解温度为 180.4 °C, GAP-ETPE 的热分解明显分为三个阶段,第一阶段为侧基 $-N_3$ 的分解,起始温度为 231.7 °C,第二阶段和第三阶段分别是氨基甲酸酯基和聚醚长链分子结构的分解,起始分解温度为 264.3 °C 和 381.9 °C,三个阶段的失重分别为 15.8%、14.2% 和 42.9%。GAP-ETPE 与 NC 共混后制备的三个试样,起始热分解温度都较低,且随 GAP-ETPE 质量比的升高,三者起始分解温度递增,分别为 181.2、182.6 °C 和 184.5 °C,均高于纯 NC 的分解温度。表明 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的热稳定性较纯 NC 试样,得到一定改善,可以满足推进剂对粘结剂的要求。

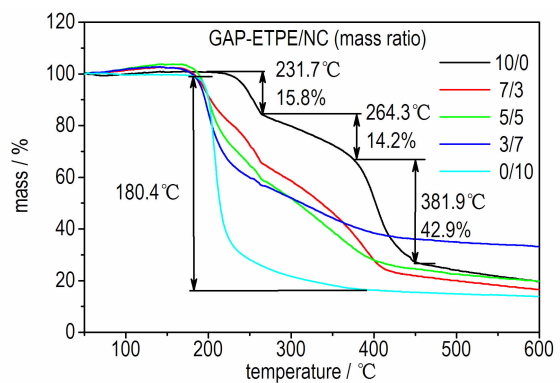


图 6 GAP-ETPE/NC 共混聚合物的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of the GAP-ETPE/NC polymer blends

4 结 论

(1) FT-IR 分析表明,制备的 GAP-ETPE/NC 共混聚合物具有明显的叠氮型聚醚聚氨酯弹性体以及硝化纤维素特征。

(2) WXR D 分析表明,共混聚合物中 GAP-ETPE 与 NC 之间存在相互作用,NC 的加入对共混聚合物的结晶取向程度存在促进作用。

(3)通过分析共混聚合物玻璃化转变可知,制备得到的 GAP-ETPE/NC 共混聚合物相分布较好,且当 GAP-ETPE 含量较高时,共混聚合物形成热力学上均相体系,GAP-ETPE 可以明显改善共混聚合物的低温力学性能。

(4)在共混聚合物的力学性能上,NC 的加入显著提高其强度和模量,而 GAP-ETPE 含量的增加可明显改善共混聚合物的伸长率和低温力学性能。其中当 GAP-ETPE/NC 质量比从 5/5 变化到 3/7 时,共混聚合物试样抗拉强度由 20.7 MPa 增加至 39.2 MPa,断裂伸长率则由 141% 下降至 40.6%。

(5) GAP-ETPE/NC 共混聚合物的热稳定性较纯 NC 试样,得到一定改善。

参考文献:

- [1] 王泽山. 含能材料概论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005: 21-23.
WANG Ze-shan. Introduce to energetic materials[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005: 21-23.
- [2] 邵自强,杨斐斐,王文俊,等. 新一代纤维素基高性能粘合剂的研究和发展[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 55-57.
SHAO Zi-qiang, YANG Fei-fei, WANG Wen-jun, et al. Research and development of the new generation high performance cellulose-based binder[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(2): 55-57.
- [3] 齐晓飞,付小龙,刘萌. 固体推进剂用粘合剂的改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(1): 2-5.
QI Xiao-fei, FU Xiao-long, LIU Meng. Research progress in modification of polymers in solid propellants[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(1): 2-5.
- [4] Sikder A K, Reddy S. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38: 14-28.
- [5] Frankel M B, Grant L R, Flanagan J E. Historical development of glycidyl azide polymer[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1992, 8(3): 560-563.
- [6] Kubota N, Sonobe T, Yamamoto A, et al. Burning rate characteristics of GAP propellants[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1990, 6(6): 686-689.
- [7] 庞爱民,黎小平. 固体推进剂技术的创新与发展规律[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 3-6.
PANG Ai-min, LI Xiao-ping. The innovation and development of solid propellant technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 3-6.
- [8] 何利民,肖忠良,张续柱,等. 国外火药含能粘合剂研究动态[J]. 含能材料, 2007, 11(2): 99-102.
HE Li-ming, XIAO Zhong-liang, ZHANG Xu-zhu, et al. The research and development on energetic binders for propellants abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 11(2): 99-102.
- [9] Reddy T S, Nair J K, Satpute R S, et al. Rheological studies on energetic thermoplastic elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(4): 2365-2368.
- [10] Michael N. Compounding of glycidyl azide polymer with nitrocellulose and its influence on the properties of propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25: 236-240.
- [11] 左海丽,肖乐勤,周伟良,等. NC/GAP-TPE 共混聚合物的制备和性能研究[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(4): 488-491.
ZUO Hai-li, XIAO Le-qin, ZHOU Wei-liang, et al. Preparation and characterization of polymer blends of NC and GAP-TPE[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(4): 488-491.
- [12] 姚楠,王江宁,刘子如,等. 热塑性聚氨酯弹性体对高固体含量双基推进剂力学性能的影响[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 196-200.
YAO Nan, WANG Jiang-ning, LIU Zi-ru, et al. Effect of thermoplastic polyurethane elastomer on mechanical properties of modified double-base propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 196-200.
- [13] 丁海琴,菅晓霞,周伟良,等. 聚叠氮缩水甘油醚改性 NC 的制备与性能[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 78-82.
DING Hai-qin, JIAN Xiao-xia, ZHOU Wei-liang, et al. Preparation and properties of glycidyl azide polymer modified NC[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(3): 78-82.
- [14] Zhang J, Hu C P. Synthesis, characterization and mechanical properties of polyester-based aliphatic polyurethane elastomers containing hyperbranched polyester segments[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(11): 3708-3714.

Preparation and Performance of GAP-ETPE/NC Polymer Blends

HU Yi-wen, ZHENG Qi-long, ZHOU Wei-liang, XIAO Le-qin

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

Abstract: GAP-ETPE/NC polymer blends were prepared using glycidyl azide polymer(GAP) based energetic thermoplastic elastomer(ETPE) and nitrocellulose(NC) with different mass ratios by solution blending process. The structure of the GAP-ETPE/NC polymer blends was characterized by fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) and wide X-ray diffraction(WXR D). The thermal and mechanical properties were investigated by dynamic mechanic analysis(DMA), universal testing machine, shore durometer, and thermogravimetric(TG) analysis. Results show that the prepared GAP-ETPE/NC polymer blends have typical features of azido-typed polyether-based polyurethane and nitrocellulose. Compared to NC, their structural compatibility and thermal stability are certainly improved. Besides, the degree of crystallinity and orientation is promoted with increasing of NC content, which increase the strength and modulus of polymer blends. Meanwhile, there are significant improvements of elongation and low-temperature mechanical properties with the increasing of the GAP-ETPE content. When the mass fraction between GAP-ETPE and NC decreases from 5/5 to 3/7, the tensile strength increases from 20.7 MPa to 39.2 MPa, while breaking elongation decreases from 141% to 40.6% for GAP-ETPE/NC polymer blends.

Key words: energetic binder; energetic thermoplastic elastomer(ETPE); nitrocellulose(NC); polymer blends

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.003