

文章编号: 1006-9941(2011)05-0518-05

## HTPE 的合成及弹性体的性能

汪存东<sup>1,2</sup>, 罗运军<sup>1</sup>, 夏敏<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 中北大学化工学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 以大分子聚乙二醇为引发剂(起始剂), 三氟化硼乙醚络合物为催化剂, 在少量环氧丙烷助开环的条件下, 四氢呋喃发生阳离子开环聚合, 直接在聚乙二醇的两端接上了聚四氢呋喃醚链段, 从而制备出了一种全新结构的 PTHF-PEO-PTHF 端羟基三嵌段共聚醚(HTPE), 采用红外光谱和核磁共振  $^1\text{H NMR}$  对产物进行了表征, 并以合成的 HTPE 为原料制备出了聚氨酯弹性体, 研究了 HTPE 聚氨酯弹性体的力学性能和热性能。结果发现, HTPE 聚氨酯弹性体不但综合力学性能较理想, 而且具有玻璃化转变温度较低 ( $T_g = -69.03\text{ }^\circ\text{C}$ ), 热稳定好的特点, 满足固体推进剂对粘合剂的使用要求。

**关键词:** 材料科学; HTPE 钝感推进剂; HTPE 粘合剂; 大分子引发剂; 聚氨酯弹性体

中图分类号: Tj760.4; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.008

### 1 引言

端羟基聚醚(HTPE)推进剂是国外报道的一类以端羟基聚醚为粘合剂的新型钝感推进剂, 以改善 HTPB 复合推进剂钝感弹药特性为目的的战术导弹用固体推进剂, 是目前力学性能优良并能完全满足 MIL-STD-2105C 钝感技术要求的钝感推进剂品种<sup>[1-2]</sup>。

HTPE 钝感推进剂的关键技术是 HTPE 粘合剂的制备, 国外只是报道了 HTPE 粘合剂是由聚四氢呋喃和聚乙二醇链段所构成的端羟基嵌段共聚醚<sup>[3-4]</sup>, 而没有报道具体的配方和合成工艺条件。这种嵌段共聚醚的制备方法都是采用活性开环聚合<sup>[5-6]</sup>, 但这种方法存在着工艺复杂, 嵌段结构控制困难等缺点。本研究根据 HTPE 嵌段结构的特点, 设计了一种新的制备方法, 采用大分子聚乙二醇为引发剂, 以三氟化硼乙醚络合物为催化剂, 在少量环氧丙烷助开环的条件下, 使四氢呋喃发生阳离子开环聚合, 直接在聚乙二醇的两端接上聚四氢呋喃的链段, 从而合成出了一种全新结构的 PTHF-PEO-PTHF 端羟基三嵌段共聚醚(HTPE 粘合剂), 并对其结构和性能进行了表征。

收稿日期: 2010-12-06; 修回日期: 2011-01-13

作者简介: 汪存东(1977-), 男, 博士生, 副教授, 从事钝感推进剂的研究。  
e-mail: wangcundong@nuc.edu.cn

联系人: 罗运军(1964-), 男, 教授, 主要从事含能材料的研究。  
e-mail: yjluo@bit.edu.cn

粘合剂是固体推进剂的连续相, 其本身性能的优劣对固体推进剂的性能有着重要影响。本实验以合成的 HTPE 为原料制备出了 HTPE 聚氨酯弹性体, 考察了其力学性能和热性能, 为 HTPE 推进剂的研制奠定了一定的基础。

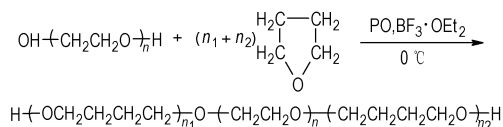
### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

四氢呋喃(THF): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 聚乙二醇(PEG-1000): 分析纯, 广东汕头陇西化工厂; 环氧丙烷: 分析纯, 上海化学试剂一厂; 三氟化硼乙醚络合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ): 分析纯, 天津市禹明化学试剂厂; 甲苯二异氰酸酯(TDI-100): 北京化学试剂厂; 1,4-丁二醇(BDO): 广东汕头陇西化工厂; 三羟甲基丙烷(TMP): 北京国药集团; 二月桂酸二丁基锡(T-12): 北京化工三厂; 除  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  外, 其余原料及试剂用前均进行严格的干燥除水处理。

FTLA-2000 傅里叶红外光谱仪: 美国 ABB 公司生产; 核磁共振波谱仪(NMR): AV500 型, 瑞士 Bruker 公司生产; 粘度计: BROOKFIELD-VII型, 美国生产; 凝胶渗透色谱仪(GPC): water 150C 型, 美国 water 公司生产; 拉伸实验机: AGS-J 型, 日本 SHIMADZU 公司生产; 差示扫描量热分析仪(DSC): 瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产; 热失重分析仪(TGA): 瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产。

## 2.2 反应原理



## 2.3 实验过程

### 2.3.1 共聚醚的合成

在干燥的 250 mL 的四口瓶中先加入经过除水的四氢呋喃,再加入干燥过的引发剂聚乙二醇,以及适量的催化剂三氟化硼乙醚络合物,在冰水浴中搅拌 20 min。然后通过恒压滴液漏斗缓慢滴加环氧丙烷,反应约 6 h,体系变得粘稠,加入适量蒸馏水终止反应。用 10% 的碳酸钠溶液中和使体系的 pH 为 7~8,然后用两倍于产物体积约 80 °C 的蒸馏水洗涤 3 次,除掉由催化剂所生成的杂质以及副反应所生成的相对分子质量较低的环聚物。通过分液漏斗分液,将油层的产物在 100~110 °C 之间进行减压蒸馏 4 h 左右,得透明无色具有一定粘度的液体。通过红外光谱和核磁共振对其进行表征。

### 2.3.2 HTPE 聚氨酯弹性体的制备

以合成的 HTPE 粘合剂为原料,TDI-100 为固化剂,BDO 和 TMP 为扩联剂和交联剂。采用一步法工艺,首先按配方将 HTPE 加入到一次性塑料杯中,再加入 BDO 和 TMP,混合均匀,然后加入 TDI-100,并滴加适量催化剂二月桂酸二丁基锡,搅拌均匀。将混合好的物料倒入聚四氟乙烯的模具中,铺平后在 50 °C 的真空烘箱中脱气泡约 30 min。然后将模具移到 60 min 恒温箱中,固化 7 天后进行力学性能和热性能测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 共聚醚的表征

#### 3.1.1 红外光谱表征

图 1 是产物的红外谱图。在产物的红外谱图中,出现了波数为 1112  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰,说明产物分子链中含有醚键 C—O—C,在 2857  $\text{cm}^{-1}$  和 2939  $\text{cm}^{-1}$  处出现了亚甲基的伸缩振动双肩吸收峰,在 3468  $\text{cm}^{-1}$  处出现了羟基—OH 的伸缩震动吸收峰。因此可以确定,该产物是端羟基聚醚。

#### 3.1.2 核磁共振表征

图 2 是产物的氢核磁谱图。图中化学位移 1.13 处的吸收峰是分子链中环氧丙烷结构单元上甲基的质子峰,由于环氧丙烷用量较少,所以吸收峰较弱;1.63 处的吸收峰是四氢呋喃开环后中间两个亚甲基上的质

子峰;3.39 的吸收峰是聚四氢呋喃链段中与氧相连的亚甲基上的质子峰;3.64 是聚乙二醇链段中与氧相连的亚甲基上的质子峰。

综合图 1 和图 2 的分析,可以得出四氢呋喃和环氧丙烷与引发剂聚乙二醇发生了反应,生成了新的端羟基共聚醚。

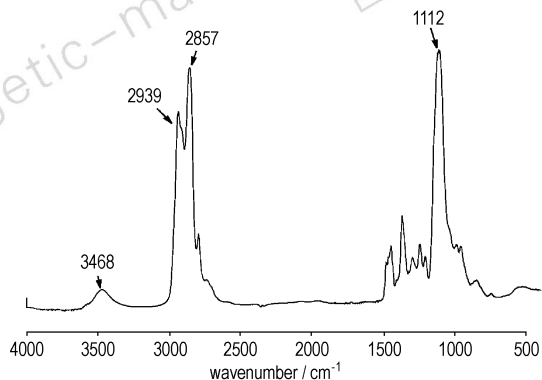


图 1 共聚醚的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of copolyether product

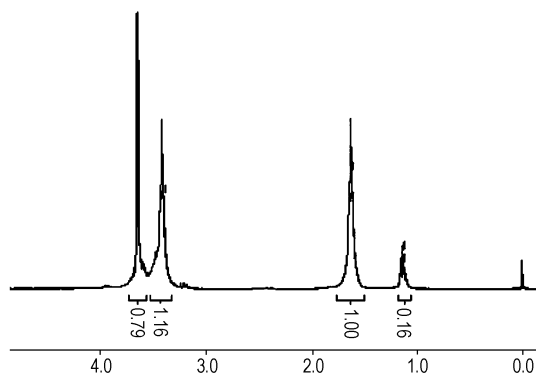
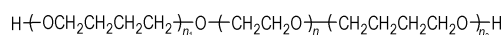


图 2 共聚醚的<sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of copolyether product

### 3.2 HTPE 相对分子质量的测定

相对分子质量是 HTPE 粘合剂的重要性能指标之一,通过控制四氢呋喃的用量(100 g)不变,改变引发剂 PEG-1000 的用量(分别为 100 g,50 g 和 33 g),制得样品 HTPE-1,HTPE-2 和 HTPE-3。采用凝胶渗透色谱(GPC)对样品进行了相对分子质量测定。测试条件:四氢呋喃作为流动相,流量为 1  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,柱温为 40 °C。谱图如图 3 所示。

从图 3 可以看出主峰为比较对称的单峰,未出现原料峰。三个 HTPE 样品的相对分子质量测试结果如表 1 示。通过比较发现随着引发剂聚乙二醇的用量减小,共聚醚的相对分子质量明显增大。因为引发剂聚乙二醇的用量越少,体系中增长的活性链个数就少,单

个分子链聚合上的四氢呋喃单元的个数就越多,产物的相对分子质量就越大。因此可以通过聚乙二醇对产物相对分子质量的这种明显的调节作用可以合成出所需相对分子质量的共聚醚。

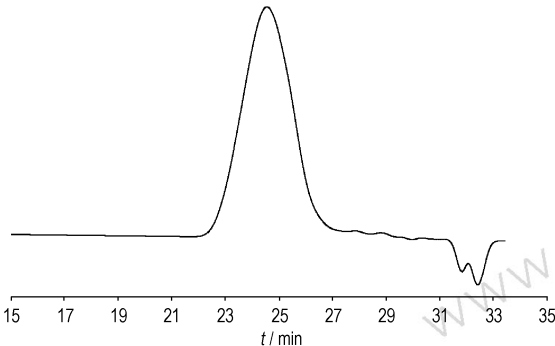


图3 HTPE-3 共聚醚的 GPC 谱图

Fig. 3 GPC spectrum of HTPE-3 copolyether

### 3.3 HTPE 粘度的测定

粘度也是 HTPE 粘合剂的一项重要性能指标,它的大小直接影响着推进剂制备时的浇注操作,聚醚的粘度越低,浇注时越容易,而且有利于提高推进剂的固含量。HTPE 推进剂制备时通常在 50 °C 下进行混料,因此测试了 HTPE 粘合剂 25 °C 下和 50 °C 下的粘度。测试条件:测试温度 25 °C 和 50 °C,3 号转子,转速为  $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。粘度数据见表 1。从表 1 中可以看出,25 °C 下三个 HTPE 样品均为液态,并且粘度较小。随着相对分子质量增大 HTPE 粘度明显增大,随着测试温度的升高共聚醚的粘度明显降低,相对分子质量大的 HTPE 粘度下降得更为明显,在 50 °C 时不同相对分子质量的共聚醚的粘度差值减小。

表 1 HTPE 样品的粘度

Table 1 The viscosity of HTPE samples

samples	$M_{n, \text{GPC}}$	OH/mgKOH · g <sup>-1</sup>	viscosity/mPa · s	
			25 °C	50 °C
HTPE-1	2183	49.15	726	258
HTPE-2	2866	36.59	931	307
HTPE-3	3872	27.55	1457	459

### 3.4 HTPE 弹性体的力学性能

弹性体的基本配方:合成的 HTPE-3,固化剂 TDI,硬段含量为 30%, $n(\text{BDO}) : n(\text{TMP}) = 3 : 1$ (摩尔比), $R = 1.2$ 。其它条件不变,只改变其中单一因素考察其对弹性体力学性能的影响。

#### 3.4.1 R 值对弹性体力学性能的影响

R 值是固化剂异氰酸酯的异氰酸酯基与反应体系

中羟基物质的量之比。从表 2 可以看出,当  $R = 1$  时,胶片的固化效果不好,胶片的表面发粘。当  $R > 1.1$  时弹性体的形状稳定,并且随着 R 值的增大,胶片的断裂强度增强,而断裂应变减小。当  $R = 1.2$  时,弹性体的综合性能较好。

表 2 R 值对弹性体力学性能的影响

Table 2 Effects of R on mechanics properties of HTPE elastomer

R	breaking strength/MPa	fracture strain/%
1.00	/	/
1.10	2.3	1295
1.20	5.57	960
1.30	6.42	783
1.40	7.31	317

#### 3.4.2 硬段含量对弹性体力学性能的影响

从表 3 可以看出,断裂强度随硬段含量的增大而增大,断裂应变随硬段含量的增大先增大后减小。因为当硬段含量较低时,弹性体的强度太小,拉伸时易断裂。当硬段含量从 10% 增大到 20% 时,断裂强度和断裂应变都增大;当硬段含量超过 20% 时,弹性体的强度增强,硬度增加,所以断裂应变降低。当硬段含量为 30% 时,弹性体的综合性能较好。

表 3 硬段含量对弹性体力学性能的影响

Table 3 Effect of hard segment content on mechanics properties of HTPE elastomer

hard segment content/%	breaking strength/MPa	fracture strain/%
10	1.37	637
20	2.86	1126
30	5.67	893
40	7.42	512
50	9.14	327

#### 3.4.3 BDO 与 TMP 用量比对弹性体力学性能的影响

目前复合推进中所用的粘合剂主要还是热固性的,这样能使推进剂具有很好的力学强度。因此在制备 HTPE 弹性体时,向固化体系中加入了一定量三官能度的 TMP,并考察了扩链剂 1,4-丁二醇与交联剂 TMP 用量的摩尔比对 HTPE 弹性体力学性能的影响,结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出,随着 BDO 与 TMP 的摩尔比增大,弹性体的断裂应变逐渐增大,这是因为随着三官能度的 TMP 加入量减少,弹性体中的交联密度降低,因此伸长率增大。同时随着 TMP 加入量的减少,弹性体的

断裂强度先增大后减小,当  $n(\text{BDO}) : n(\text{TMP}) = 3 : 1$  时强度达到最大值,这是由于当 TMP 含量较高时,弹性体中的交联密度过大,当受到外界拉伸作用时,交联点之间的分子链受力不均匀,受力较大的首先断开,进一步发展就会形成裂纹,弹性体中一旦形成了裂纹,由于应力集中作用,很快会发生破坏作用从而发生断裂,宏观上表现为强度较低,伸长率也较小;当 TMP 加入量过低时,弹性体中的交联密度很小,在外力拉伸作用下很容易发生变形,强度下降。从表 4 可以看出,  $n(\text{BDO}) : n(\text{TMP}) = 3 : 1$  时弹性体综合性能较好。

表 4  $n(\text{BDO}) : n(\text{TMP})$  对弹性体力学性能的影响

Table 4 Effect of  $n(\text{BDO}) : n(\text{TMP})$  on mechanical properties of HTPE elastomer

$n(\text{BDO}) : n(\text{TMP})$	breaking strength/MPa	fracture strain/%
TMP	3.51	273
1 : 1	3.87	318
2 : 1	4.62	514
3 : 1	5.71	848
4 : 1	4.02	1137
BDO	3.13	1274

#### 3.4.4 催化剂用量对弹性体力学性能的影响

从表 5 可以看出,如果不加催化剂,弹性体在 60℃ 的烘箱中固化 7 d 后,表面发粘,说明端羟基聚醚与固化剂甲苯二异氰酸酯反应不完全。当催化剂用量为聚醚的 0.03% 时,弹性体的强度较高,脱气泡容易。当催化剂用量超过 0.09% 时,固化反应速度太快,在真空烘箱中进行脱气泡时,很快就发生了凝胶,脱气泡困难。因此催化剂的用量为 HTPE 质量的 0.03% 时比较合适。

表 5 催化剂用量对弹性体力学性能的影响

Table 5 Effect of catalyst on mechanical properties of HTPE elastomer

dosage of T-12/%	breaking strength/MPa	fracture strain/%
0	tacky film	/
0.01	3.17	618
0.03	5.62	874
0.06	5.13	918
0.09	gel occurred within 20 minutes	
0.12	gel occurred within 15 minutes	

### 3.5 HTPE 聚氨酯弹性体的热性能

#### 3.5.1 HTPE 聚氨酯弹性体的 DSC 分析

通过 DSC 分析,可以得出弹性体的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。  $T_g$  的高低直接决定了 HTPE 推进剂的最低

使用温度。图 4 是 HTPE 聚氨酯弹性体的 DSC 曲线,测试时升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。从图 4 可以看出,用 HTPE 制备的聚氨酯弹性体有着比较低的玻璃化转变温度 ( $T_g = -69.03\text{ }^\circ\text{C}$ ),这是由于 HTPE 分子链中含有比较柔顺的醚键  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  和碳碳键  $\text{C}-\text{C}$ ,这非常有利于 HTPE 推进剂应用于各种低温的恶劣环境。

#### 3.5.2 聚氨酯弹性体的 TG 分析

聚氨酯弹性体用作固体推进剂的粘合剂时,要求聚氨酯应具有一定的热稳定性<sup>[7]</sup>,应能够满足在 200℃ 以下不出现明显的热分解现象。图 5 是 HTPE 聚氨酯弹性体的热分解 TG 曲线。从图 5 可以看出,HTPE 聚氨酯弹性体在受热分解过程中出现了两个失重阶段,第一段失重对应的是聚氨酯硬段的热分解,分解温度范围是 260~380℃;第二段的失重对应的是聚氨酯中软段聚醚的热分解,分解温度范围是 380~420℃。从热分解的分析结果可以看出,HTPE 聚氨酯弹性体有着比较好的热稳定性,符合固体推进剂的使用要求。

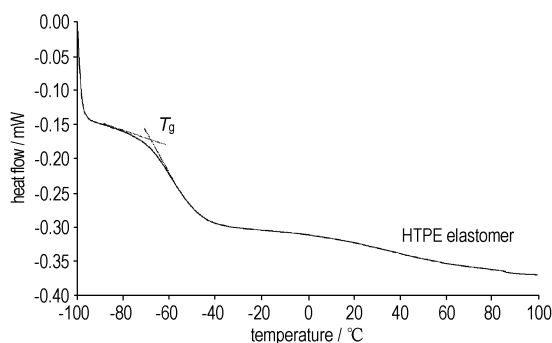


图 4 HTPE 聚氨酯弹性体的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of HTPE elastomer

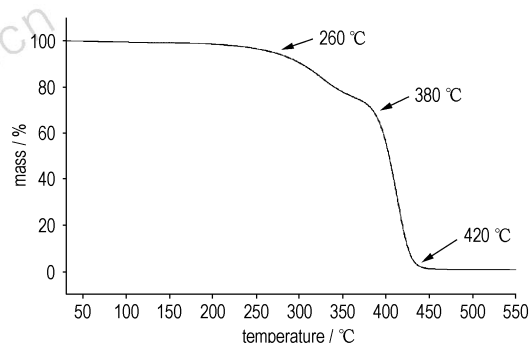


图 5 HTPE 聚氨酯弹性体的 TG 曲线

Fig. 5 TG curve of HTPE elastomer

## 4 结 论

(1) 在以大分子聚乙二醇为引发剂,三氟化硼乙醚络合物为催化剂,在少量环氧丙烷促开环的条件下,四氢呋喃可以进行阳离子开环聚合,制备出了一种全

新结构的端羟基 PTHF-PEO-PTHF 嵌段共聚醚。

(2) 合成的 HTPE 室温下为液态, 并且粘度低 (小于  $1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ), 非常适合固体推进剂的浇注成型。

(3) 制备的 HTPE 聚氨酯弹性体综合力学性能较理想, 断裂强度为  $5.67 \text{ MPa}$  时, 断裂应变达到了  $893\%$ 。

(4) 制备的 HTPE 聚氨酯弹性体的玻璃化转变温度低 ( $T_g = -69.03 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 热稳定性好 (分解温度  $T_d > 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 完全符合固体推进剂的使用要求。

#### 参考文献:

- [1] 宋晓庆, 周集义, 王文浩. HTPE 推进剂研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 349-351.  
SONG Xiao-qing, ZHOU Ji-yi, WANG Wen-hao. Review on HTPE propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 349-351.
- [2] Chan May L, Turner Alan D. Insensitive high energy booster propellant; USP 6682614 B1 [P]. 2004.

- [3] Comfort T, Shanholtz C, Fletcher G. Process in HTPE propellants [C]//NDIA 39th Annual Gun & Ammunition /Missiles & Rocket Conference, Baltimore, USA, 2004.
- [4] 闫大庆, 徐丹丹, 师经国. 固体推进剂粘合剂 HTPE 研究及其分子设计思想概述[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(9): 644-653.  
YAN Da-qing, XU Dan-dan, SHI Jing-guo. A review of solid propellant binder HTPE development and its molecular design philosophy [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(9): 644-653.
- [5] ZHANG A-fang, ZHANG Hong-zhi, YANG Hui-chang, et al. Mechanism of tetrahydrofuran ring-opening polymerization initiated by boron trifluoride [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1990, 35(22): 1881-1885.
- [6] Goleniewski J R, Roberts J A. Solid rocket propellant with non crystalline polyether/energetic plasticizer binder; USP 5783769 [P]. 1998.
- [7] Stacer R G, Husband D M. Molecular structure of the ideal solid propellant binder [J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 1991, 16(4): 167-176.

## Synthesis of HTPE and Properties of HTPE Elastomers

WANG Cun-dong<sup>1,2</sup>, LUO Yun-jun<sup>1</sup>, XIA Min<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. College of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** One novel hydroxyl-terminated block copolyether (PTHF-PEO-PTHF) was synthesized by tetrahydrofuran cationic ring-opening polymerization and linkage of polytetrahydrofuran with two terminals of polyethylene glycol (PEG), using PEG as macroinitiator, boron-trifluoride ethylether complex ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) as catalyst, and epoxy propane (PO) as assistant ring-opening. The obtained copolyether was characterized by IR and  $^1\text{H}$  NMR. Moreover, polyurethane elastomers were prepared with hydroxy terminated polyether (HTPE), and the elastomers have satisfactory mechanical properties, low glass transition temperature ( $T_g = -69.03 \text{ }^\circ\text{C}$ ), and good thermal stability. These can meet the requirements of binder for solid propellant.

**Key words:** materials science; HTPE insensitive propellant; HTPE binder; macroinitiator; polyurethane elastomer

**CLC number:** TJ760.4; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.008