

文章编号:1006-9941(2024)02-0204-07

高增塑 PEG 弹性体网络结构与力学性能关系

王耀霄¹,王小英²,陈晨¹,谭荣匀¹,周星¹

(1. 国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为了建立硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂中高增塑的聚乙二醇(PEG)基聚氨酯的微观结构与宏观力学性能的相关性,以缩二脲三异氰酸酯(N-100)为多官能度固化剂,与硝酸酯增塑的PEG混胶固化,制备了固化参数1.2~1.7的高增塑PEG弹性体。采用单轴拉伸、X射线衍射、低场核磁共振、平衡溶胀测试方法,对PEG弹性体交联网络微观结构特征进行研究,并基于低场核磁结果,分析了不同网链结构对高增塑PEG弹性体力学性能的影响。结果表明:由于高增塑的特性,PEG弹性体为非晶态,悬尾链与自由链总比例大于85%,交联网络结构完整度低,弹性体呈高伸长率、低抗拉强度和低初始模量的特点。弹性体抗拉强度和初始模量均与交联链网链密度呈正相关;随着物理暂时缠结网链密度的升高,最大伸长率先升高后降低。固化参数为1.6的CU-5弹性体交联网络最完整,抗拉强度为0.80 MPa,最大伸长率为1456%,力学性能最优。2种方法测得的网链密度满足低场核磁法交联链密度($\nu_{L,A}$)<溶胀法网链密度(ν_s)<低场核磁法交联链与悬尾链总网链密度($\nu_{L,A+B}$)的大小关系。

关键词: 聚乙二醇聚氨酯弹性体;交联网络结构;力学性能;低场核磁

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023178

0 引言

硝酸酯增塑聚醚(Nitrate ester plasticized polyether, NEPE)推进剂因其具有优异的能量和工艺性能,被广泛应用于导弹装备^[1-2]。高硝酸酯增塑的聚乙二醇(PEG)基聚氨酯为NEPE推进剂中常用的连续相基体,其完整的交联网络结构是保持良好承载能力,进而保证NEPE推进剂优良力学性能的前提^[3]。因而,建立弹性体的交联网络结构与宏观力学性能之间的相关性对NEPE推进剂力学性能调节有重要的指导意义^[4]。交联密度作为网络结构最关键的表征参数,目前常用表征方法包括:平衡溶胀法^[5-6]、应力-应变法^[7-9]、动态热机械分析(DMA)法^[10]等,但上述方法存在平行性差、精度低、受环境影响大、周期长等缺点^[11]。

低场核磁共振(LF-NMR)作为一种操作简单、测

试精度高的方法,克服了上述方法的部分缺点,同时可实现样品实时无损监测,可通过测定样品中质子残余偶极相互作用产生的磁共振衰减来获得丰富的交联网络结构信息。姜圣坤等^[12]采用低场核磁共振法研究了不同温度和配方的PET弹性体网链类型与高温力学性能的关系。Tilen等^[13]采用低场核磁共振法测试水凝胶的交联密度,并建立了复杂离子交联水凝胶体系交联密度的数学模型。赵菲等^[14]同时采用平衡溶胀法和低场核磁共振法研究硫化橡胶交联网络结构,验证了2种方法测得的交联密度趋势相似,但并未得出数值上的相关性。Geng等^[15]采用低场核磁研究了PBT聚氨酯弹性体网络结构对力学性能的影响关系。目前将低场核磁运用到交联网络结构表征的研究主要集中在橡胶、水凝胶等领域,在含能材料领域中的应用相对较少,未见应用在高增塑聚氨酯弹性体网络结构表征中的相关报道。众所周知,清楚地表征弹性体交联网络结构,是建立NEPE推进剂基体网络结构与力学性能构效关系的重要前提。

为此,本研究采用多官能度固化剂缩二脲三异氰酸酯(N-100),制备固化参数为1.2~1.7的高增塑PEG弹性体,采用单轴拉伸力学测试、X射线衍射、低场核

收稿日期:2023-08-25;修回日期:2023-09-27

网络出版日期:2023-10-12

基金项目:国家自然科学基金(U22B20138)

作者简介:王耀霄(1998-),男,硕士,主要从事固体推进剂技术研究。e-mail:w487922830@163.com

通信联系人:周星(1981-),男,博士,副教授,主要从事固体推进剂技术研究。e-mail:xingzhou_nudt@nudt.edu.cn

引用本文:王耀霄,王小英,陈晨,等.高增塑PEG弹性体网络结构与力学性能关系[J].含能材料,2024,32(2):204-210.

WANG Yao-xiao, WANG Xiao-ying, CHEN Chen, et al. Relationship Between Networks Structure and Mechanical Properties of Highly Plasticized PEG Elastomer [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(2):204-210.

磁、平衡溶胀法研究高增塑 PEG 弹性体力学性能的关键影响因素,并基于低场核磁结果,建立弹性体交联链、悬尾链和自由链与力学性能的相关性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:PEG 黏合剂与硝酸酯增塑剂(硝化甘油(NG)和 1,2,4-三醇三硝酸酯(BTTN)质量比 1:1 的混合物)组成的混胶(PEG/NG-BTTN,增塑比为 2.8,羟值 $0.053 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$),湖北航天化学技术研究所。多官能度固化剂缩二脲三异氰酸酯(N-100),黎明化工研究院,数均分子量 M_n 为 688, —NCO 含量 $5.37 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,平均官能度为 3.87。二月桂酸二丁基锡(T12,纯度>98%)、分析纯甲苯,天津化学试剂公司。

仪器:KJ-1066A-T 型万能试验机(广东科建检测仪器有限公司);D8 Advance 型 XRD (Bruker);VT-MR20-010V-I 型低场核磁共振交联密度仪(上海纽迈科技有限公司)。

1.2 高增塑 PEG 弹性体的制备

将混胶、固化剂和 T12 按配方质量配比称量、混合、搅拌均匀。将混合物倒入 $100 \text{ mm}\times 100 \text{ mm}\times 2 \text{ mm}$ 的聚四氟乙烯模具中自然流平,真空除去气泡。将模具置于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 固化箱中固化 7 d 后脱模,得到不同固化参数 R_i (N-100 异氰酸根与 PEG 羟基物质的量的比)的高增塑 PEG 弹性体 CU-1~CU-6,配方见表 1。

1.3 仪器及测试条件

(1)单轴拉伸力学性能测试:按照 GB/T 528-2009 标准^[16]将样品裁切成哑铃件试样,通过 KJ-1066A-T 型万能试验机测试弹性体单轴拉伸性能,拉伸速率: $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,温度: $25 \text{ }^\circ\text{C}$,环境湿度:23%。

(2)平衡溶胀测试:室温下称取尺寸约

$10 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}\times 2 \text{ mm}$ 的样品,浸泡于分析纯甲苯溶液中,置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中保温溶胀,每间隔一天取出样品,用滤纸擦干表面溶剂并称量,直至样品质量变化小于 0.001 g 。

(3)XRD 测试:通过 D8 Advance 型 XRD 表征弹性体结晶性。扫描范围: 2θ 角 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度: $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(4)低场核磁测试:通过 VTMR20-010V-I 型低场核磁共振交联密度仪测试弹性体网链密度和网链比例。测试参数设置为自旋回波序列(CPMG),模拟增益 RG1 设为 20 dB,回波个数(NECH)20000,接收机带宽(SW)333 kHz,数字增益 DRG1 设为 2。

2 结果与讨论

2.1 高增塑 PEG 弹性体结晶性表征

为了探究高增塑 PEG 弹性体结晶性是否对力学性能产生影响,对弹性体进行了 XRD 表征,结果如图 1 所示。由图 1 可知,弹性体的 XRD 衍射图谱均只有非晶散射峰,表明高增塑 PEG 弹性体均为非晶态弹性体。这是因为大量的增塑剂对交联网络结构起较强的溶胀作用,硝酸酯增塑剂与 PEG 分子链溶剂化作用,限制了 PEG 分子链形成有序聚集^[17]。实验结果说明了高增塑 PEG 弹性体的力学性能不受样品结晶性的影响。

2.2 单轴拉伸力学性能测试

CU-1~CU-6 单轴拉伸应力-应变曲线(如图 2a)形状相似,均可分为 4 个阶段^[18],以 CU-5 的应力-应变曲线为例(如图 2b),第一阶段为粘弹性阶段(如图 2b 中的 A),弹性体分子链在应力作用下由蜷曲逐渐开始小幅伸展,分子链间的滑动摩擦增大,模量减小,呈现粘弹性特征。第二阶段为超弹性阶段(如图 2b 中的 B),弹性体分子链在应力作用下发生位移,交联网络抵抗分子链的变形,模量基本不变。第三阶段为硬化阶段

表 1 高增塑 PEG 弹性体 CU-1~CU-6 配方

Table 1 Formulations of highly plasticized PEG elastomer CU-1~CU-6

samples	R_i	R_p	mass / g		
			PEG/NG-BTTN	N-100	T12
CU-1	1.2	2.8	20	0.2404	0.02
CU-2	1.3	2.8	20	0.2598	0.02
CU-3	1.4	2.8	20	0.2780	0.02
CU-4	1.5	2.8	20	0.2963	0.02
CU-5	1.6	2.8	20	0.3175	0.02
CU-6	1.7	2.8	20	0.3323	0.02

Note: R_i is curing parameter. R_p is plasticization ratio.

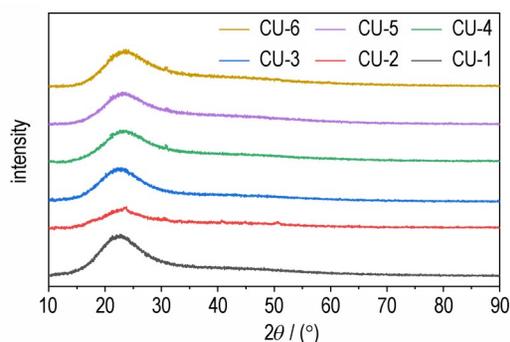
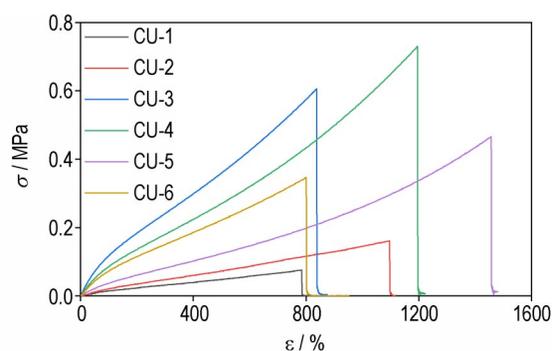
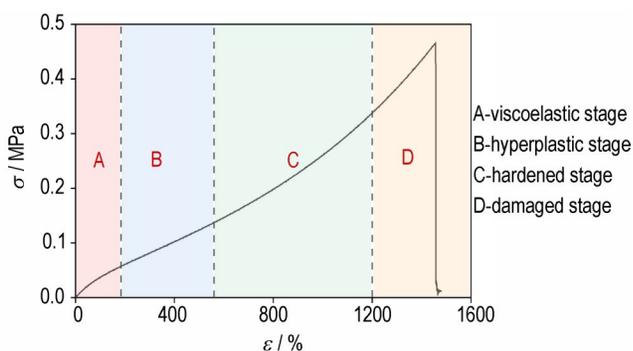


图 1 高增塑 PEG 弹性体 CU-1~CU-6 的 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of highly plasticized PEG elastomer CU-1~CU-6



a. stress-strain curves of CU-1–CU-6



b. uniaxial tensile curve of CU-5

图2 高增塑PEG弹性体CU-1~CU-6的单轴拉伸曲线

Fig.2 Uniaxial tensile curves of highly plasticized PEG elastomer CU-1–CU-6

(如图2b中的C),在应力作用下,弹性体内大分子取向度升高,分子链间相互作用增强,模量增大。第四阶段为损伤阶段(如图2b中的D),弹性体应力集中处产生微裂纹,并快速扩展,导致样条断开。

CU-1~CU-6单轴拉伸试验结果见表2,其中初始模量 E_0 为弹性体应力-应变曲线中应变为3%~7%直线段的斜率^[19]。由表2可知,高增塑PEG弹性体呈现高伸长率、低抗拉强度和低初始模量的特点,最大伸长率 ε_m 均大于780%,抗拉强度 σ_m 小于1.0 MPa,初始模量 E_0 小于0.2 MPa。其中样品CU-5综合力学性能最优,抗拉强度为0.80 MPa,最大伸长率为1456%。这表明,高增塑PEG弹性体CU-1~CU-6均为非晶态交联弹性体,其力学性能主要取决于交联网络结构。不同配方弹性体交联网络结构差异明显,其中CU-5网络结构完整程度高。

2.3 低场核磁共振法交联网络结构表征

为了进一步研究交联网络结构对高增塑PEG弹性体力学性能的影响,对CU-1~CU-6网络结构进行了表征。由于高增塑的特点,PEG弹性体中除了交联链和悬尾链,还存在大量自由链,交联网络结构如图3

表2 高增塑PEG弹性体CU-1~CU-6拉伸力学性能参数

Table 2 Tensile mechanical properties parameters of highly plasticized PEG elastomer CU-1–CU-6

samples	$\varepsilon_m / \%$	σ_m / MPa	E_0 / MPa
CU-1	785	0.11	0.01
CU-2	1008	0.15	0.01
CU-3	813	0.47	0.15
CU-4	1195	0.78	0.08
CU-5	1456	0.80	0.06
CU-6	800	0.39	0.12

Note: ε_m is maximum elongation. σ_m is tensile strength. E_0 is initial modulus.

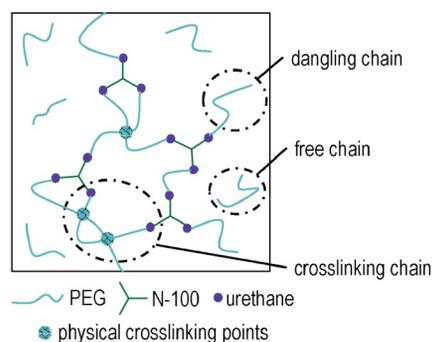


图3 高增塑PEG弹性体交联网络结构示意图

Fig.3 Cross-linked network structure diagram highly plasticized PEG elastomer

所示。低场核磁共振法通过测定样品中质子的自旋-自旋弛豫时间 T_2 ,并通过模型反演得到样品的交联网络结构信息^[20]。

将低场核磁共振交联密度仪测试结果通过式(1)拟合可得到交联链、悬尾链和自由链的弛豫时间。经过反演可得低场核磁共振法测试的样品总网链密度公式^[11],如式(2)。

$$M(t) = A \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{qM_2 t^2}{2}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + C \exp\left(-\frac{t}{T_{2s}}\right) + A_0 \quad (1)$$

式中, $M(t)$ 为随时间变化的横向弛豫值; T_2 为交联网络结构中交联链和悬尾链的横向弛豫时间, s ; A 为交联链信号参数; B 为悬尾链信号参数; C 为自由链信号参数; T_{2s} 为自由链横向弛豫时间, s ; A_0 为信号分析时的直流分量,无实际意义; qM_2 为两极相互作用的二阶矩平均残留部分, s^{-2} 。

$$\nu_{L,0} = \frac{5N\rho\sqrt{q}}{3N_k M_u} \quad (2)$$

式中, $\nu_{L,0}$ 为低场核磁共振仪测试的总网链密度, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$; N_k 为Kuhn等效链段主链键数; ρ 为样品密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; M_u 为重复单元的相对分子质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

N 为重复单元主链键数, q 为高于玻璃化转变温度的二阶矩与刚性二阶矩的比率因子, 量纲为 1。

因为低场核磁交联密度测试仪内设置的模板参数与样品实际参数不符, 为了提升实验结果的准确性, 进一步根据待测样品的特性对低场核磁共振测试结果 $\nu_{L,0}$ 进行修正, 引入修正参数 k , 计算方法如式(3)。

$$k = \frac{\left(\frac{N\rho}{N_K M_{ru}} \right)}{\left(\frac{N_0 \rho_0}{N_{K,0} M_{ru,0}} \right)} \quad (3)$$

式中, ρ_0 为仪器内设置的测试模板橡胶密度, $g \cdot cm^{-3}$; $M_{ru,0}$ 为测试模板橡胶重复单元的相对分子质量, $g \cdot mol^{-1}$; $N_{K,0}$ 为测试模板橡胶 Kuhn 等效链段主链键数; N_0 为测试模板橡胶重复单元主链键数。实际样品的总网链密度公式如(4):

$$\nu_L = \nu_{L,0} \cdot k \quad (4)$$

式中, ν_L 为修正后样品的总网链密度, $mol \cdot cm^{-3}$ 。进一步计算可得样品的交联链比例 $A\%$ 、悬尾链比例 $B\%$ 、自由链比例 $C\%$ 、交联链网链密度 $\nu_{L,A}$, $mol \cdot cm^{-3}$ 、悬尾链网链密度 $\nu_{L,B}$, $mol \cdot cm^{-3}$ 、自由链网链密度 $\nu_{L,C}$, $mol \cdot cm^{-3}$, 如式(5)~(10)。

$$A\% = \frac{A}{A + B + C} \quad (5)$$

$$\nu_{L,A} = \nu_L \cdot A\% \quad (6)$$

$$B\% = \frac{B}{A + B + C} \quad (7)$$

$$\nu_{L,B} = \nu_L \cdot B\% \quad (8)$$

$$C\% = \frac{C}{A + B + C} \quad (9)$$

$$\nu_{L,C} = \nu_L \cdot C\% \quad (10)$$

图 4 为 CU-1~CU-6 低场核磁共振测试和拟合结果。由图 4 可知, 通过式(1)拟合的曲线与实验结果高度吻合度, 表明高增塑 PEG 弹性体弛豫模型符合式(1)。结合图 4 和式(1), 可得到弹性体弛豫时间, 进一步拟合得到各自曲线的 A 、 B 、 C 值, 通过式(5)~(10)计算得到 CU-1~CU-6 的低场核磁共振法网链比例和网链密度如表 3 所示。

由表 3 可知, 随固化参数变化, 网链密度与网链比例的变化趋势相似。当固化参数小于 1.60 时, 随着固化参数的增加, 交联链比例 $A\%$ 、交联链与悬尾链总比例 $A\%+B\%$ 呈上升趋势, 自由链比例 $C\%$ 呈降低趋势。因为随着 N-100 分子增多, PEG 自由链与 N-100 反应转变为交联链或悬尾链的概率增大。当固化参数大于

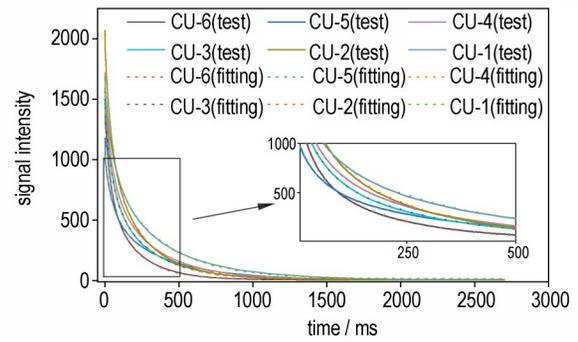


图 4 高增塑 PEG 弹性体 CU-1~CU-6 低场核磁共振测试和拟合结果

Fig. 4 LF-NMR test and fitting results of highly plasticized PEG elastomer CU-1~CU-6

表 3 高增塑 PEG 弹性体 CU-1~CU-6 低场核磁共振交联网络结构参数

Table 3 Structural parameters of cross-linked network of highly plasticized PEG elastomer CU-1~CU-6 by LF-NMR

samples	chain ratio / %				chain density/ $10^{-5} mol \cdot cm^{-3}$			
	A%	B%	C%	A%+B%	$\nu_{L,A}$	$\nu_{L,B}$	$\nu_{L,C}$	$\nu_{L,A+B}$
CU-1	5.08	38.13	56.78	43.21	0.75	5.65	8.41	6.40
CU-2	4.83	40.96	54.21	45.79	0.89	7.54	9.97	8.43
CU-3	10.69	41.06	48.25	51.75	2.46	9.44	11.10	11.90
CU-4	10.71	39.69	49.59	50.40	1.99	7.37	9.21	9.36
CU-5	13.08	38.79	48.13	51.87	2.38	7.06	8.75	9.44
CU-6	8.61	42.04	49.35	50.65	1.96	9.58	11.24	11.54

Note: $A\%$ is crosslinking chains ratio. $B\%$ is dangling chains ratio. $C\%$ is free chains ratio. $A\%+B\%$ is total ratio of crosslinking and dangling chains. $\nu_{L,A}$ is crosslinking chain density. $\nu_{L,B}$ is dangling chain density. $\nu_{L,C}$ is free chain density. $\nu_{L,A+B}$ is total chain density of crosslinking and dangling chains.

1.60 时, 随着固化参数增加, 交联链比例 $A\%$ 降低, 悬尾链比例 $B\%$ 和自由链比例 $C\%$ 升高。因为 N-100 分子过多时, 由于空间位阻效应等影响, PEG 分子将优先与反应程度低的 N-100 分子固化, 故多官能度固化剂 N-100 起增加网链长度的作用增强, 弹性体的交联链比例降低, 交联网络缺陷增多。

此外, 由于增塑剂的溶胀作用, CU-1~CU-6 网络结构中主要以悬尾链和自由链为主, 交联链比例小于 15%, 说明 CU-1~CU-6 弹性体交联网络缺陷较多, 网络致密程度较低, 导致弹性体呈现低抗拉强度和低初始模量的特点。CU-5 的交联链比例最高, 为 13.08%, 交联链与悬尾链总比例最大, 为 51.87%, 交联网络结构最完整, 故抗拉强度和最大伸长率最大, 力学性能最优。

2.4 溶胀法网链密度与物理暂时缠结网链密度

为验证低场核磁测试结果并计算物理暂时缠结网链密度, 对 CU-1~CU-6 进行平衡溶胀测试。平衡溶

胀法采用 Flory-Rehner 方程^[21]计算弹性体网链密度,如式(11)。

$$v_s = -\frac{\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2}{V_1(\phi_2^{1/3} - 2\phi_2/f)} \quad (11)$$

式中, v_s 为溶胀法网链密度, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$; ϕ_2 为交联高聚物在溶胀弹性体中的体积分数; χ 为聚合物-溶剂相互作用参数, 计算公式如式(12); V_1 为溶剂的摩尔体积, $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; f 为交联剂官能度。由于 N-100 为多官能度固化剂, 在固化体系中可起交联作用, 故此处 f 为 N-100 平均官能度。

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{R_0 T} (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (12)$$

式中, δ_p 、 δ_s 分别为弹性体和溶剂的溶度参数, $\text{J}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$; R_0 为普适气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; V_1 为溶剂摩尔体积, $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。CU-1~CU-6 的溶胀法网链密度测试结果见表 4。

由表 4 可知, 对比溶胀法网链密度与低场核磁法网链密度可知, 随着固化参数的变化, 弹性体溶胀法网链密度 v_s 与低场核磁法交联链密度 $v_{L,A}$ 、交联链与悬尾链总网链密度 $v_{L,A+B}$ 变化趋势相似, 基本呈先升高, 后降低的趋势, 且数值上满足 $v_{L,A} < v_s < v_{L,A+B}$ 的大小关系。

溶胀法网链密度 v_s 是弹性体经长时间溶胀后网络中剩余网链的网链密度, 溶剂溶胀作用会破坏网链间部分物理相互作用, 导致物理暂时缠结网链变为自由链进入溶液中。故溶胀法网链密度 v_s 主要包括通过化学键和物理永久缠结连接的悬尾链和交联链。

低场核磁共振测试时间较平衡溶胀法短, 破坏的物理暂时缠结网链较平衡溶胀更少。低场核磁法交联链与悬尾链总网链密度 $v_{L,A+B}$ 主要包括通过化学键和物理缠结连接的交联链和悬尾链; 低场核磁法交联链

密度 $v_{L,A}$ 主要包括通过化学键和物理缠结连接的交联链, 其中物理缠结包括物理永久缠结和物理暂时缠结。而高增塑 PEG 弹性体悬尾链比例远大于交联链比例, 故满足 $v_{L,A} < v_s < v_{L,A+B}$ 关系。实验也验证了溶胀法网链密度与低场核磁法网链密度具有良好的相关性, 说明了低场核磁共振测试结果具有较高的可靠性。

基于上述对 v_s 、 $v_{L,A+B}$ 的解释, 可定义低场核磁法交联链与悬尾链总网链密度 $v_{L,A+B}$ 与溶胀法网链密度 v_s 的差值为物理暂时缠结网链密度 v_p , 计算公式如式(13)。

$$v_p = v_{L,A+B} - v_s \quad (13)$$

该定义下的物理暂时缠结网链主要包括通过物理暂时缠结连接的交联链和悬尾链, 其中物理暂时缠结可在应力、高温或溶胀等条件下被破坏。CU-1~CU-6 物理暂时缠结网链密度 v_p 计算结果见表 4。由表 4 可知, 随着固化参数的增大, 物理暂时缠结网链密度 v_p 先升高、后降低, 在固化参数大于 1.5 时再升高。因为当固化参数较小时, N-100 主要起交联作用, 随着固化参数增大, 交联网络致密程度增大, 物理暂时缠结增多; 当固化参数较大时, N-100 起增加网链长度的作用增强, 随着固化参数增大, 交联网络致密程度降低, 网链间形成物理暂时缠结几率下降; 当网链长度进一步增长时, 较长的网链间形成物理暂时缠结的概率增大。此外, 最大伸长率最高的 CU-5 物理暂时缠结网链密度 v_p 并非最大, 说明过多的物理暂时缠结网链, 不利于弹性体延伸性的提高。

2.5 高增塑 PEG 弹性体交联网络结构与力学性能的相关性

图 5 为高增塑 PEG 弹性体交联网络结构对力学性能的影响关系。图 5a 为弹性体交联链密度与抗拉强度的相关关系。CU-1~CU-6 的抗拉强度基本随交联链密度增大而呈增大趋势。随着弹性体交联链密度升高, 网络中悬尾链和自由链减少, 交联点密度增大, 在拉伸时, 交联网络对应力的分散作用增强, 故抗拉强度增大。

图 5b 为弹性体交联链密度与初始模量的相关关系。CU-1~CU-6 初始模量随着交联链密度的增大呈增大趋势。在初始拉伸阶段, 弹性体在应力作用下, 分子链由蜷曲逐渐开始小幅伸展, 随着交联链密度升高, 弹性体交联网络致密程度增大, 分子链间形成的交联点增多, 分子链伸展更困难, 故初始模量增大。

图 5c 为弹性体物理暂时缠结网链密度与最大伸长率的相关关系。随着物理暂时缠结网链密度增加, 弹性体最大伸长率呈先升高后降低的趋势。因为随着

表 4 高增塑 PEG 弹性体 CU-1~CU-6 溶胀法网链密度与物理暂时缠结网链密度

Table 4 Swelling crosslinking density and physical temporarily entangled chain density of highly plasticized PEG elastomer CU-1~CU-6

samples	$v_s / 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	$v_p / 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
CU-1	0.96	5.44
CU-2	0.99	7.44
CU-3	4.41	7.49
CU-4	3.50	5.86
CU-5	3.55	5.89
CU-6	3.06	8.48

Note: v_s is swelling crosslinking density. v_p is physical temporarily entangled chain density.

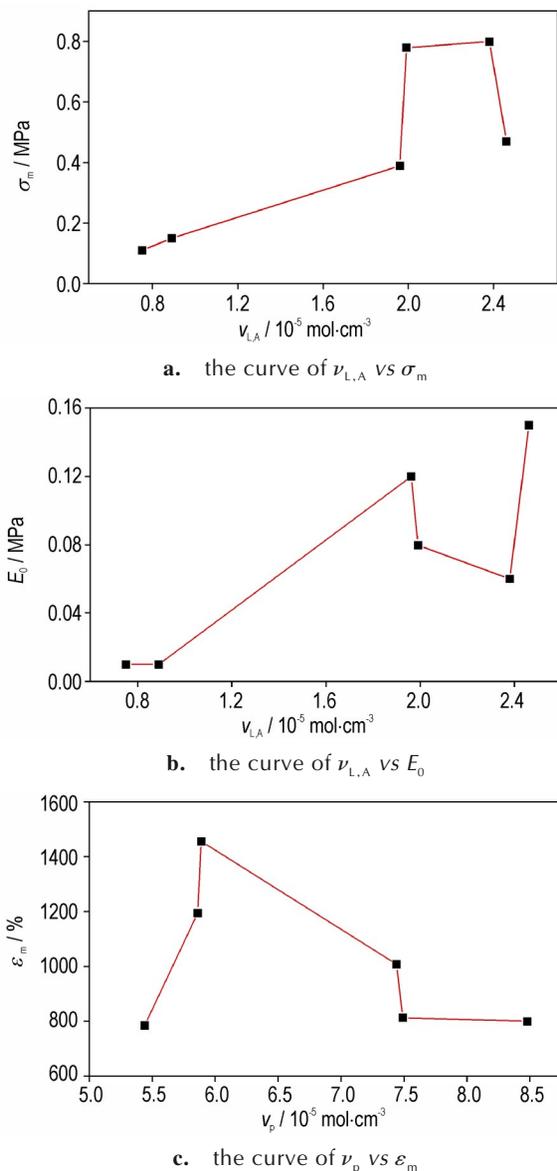


图5 高增塑 PEG 弹性体 CU-1~CU-6 交联网络结构对力学性能的影响

Fig. 5 Influence of highly plasticized PEG elastomer CU-1~CU-6 cross-linked network structure on mechanical properties

物理暂时缠结网链密度的增大,拉伸时有更多的物理缠结解缠,网链运动能力增强、伸展程度增大,分子链整体发生滑移更容易,故弹性体最大伸长率增大。但当物理暂时缠结网链密度过高时,由于缠结点密度过大,导致交联网络均匀性变差,拉伸时容易产生应力集中,导致弹性体提前断裂,最大伸长率降低。

3 结论

(1) 固化参数 1.2~1.7 的高增塑 PEG 弹性体为非晶态,自由链和悬尾链总比例大于 85%,交联网络完

整程度低,弹性体呈低抗拉强度和低初始模量的特点。

(2) 随着固化参数的增大,弹性体悬尾链和自由链总比例先升高后降低。固化参数为 1.6 的 CU-5 弹性体交联网络结构最完整,抗拉强度(0.80 MPa)和最大伸长率均最大(1456%),综合力学性能最优。

(3) 溶胀法与低场核磁法网链密度测试结果具有良好的相关性,且数值上满足 $\nu_{L,A} < \nu_s < \nu_{L,A+B}$ 的大小关系。

(4) 固化参数 1.2~1.7 的高增塑 PEG 弹性体抗拉强度、初始模量均随交联链密度的增大呈升高趋势;最大伸长率随物理暂时缠结网链密度的增大,呈先升高,后降低的趋势。

参考文献:

- [1] LIU Xiang-yang, XIE Xu-yuan, ZHOU Dong-mo, et al. Numerical analysis of curing residual stress and strain in NEPE propellant grain[J]. *Polymers*, 2023, 15(4): 1019-1036.
- [2] 孔令泽,董可海,唐岩辉,等. NEPE 推进剂无损型贮存寿命预估[J]. *含能材料*, 2022, 30(2): 163-170.
KONG Ling-ze, DONG Ke-hai, TANG Yan-hui, et al. Non-destructive storage life prediction of NEPE propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(2): 163-170.
- [3] 王道林,钱勛,孙晓飞,等. 复合固体推进剂力学性能调控方法研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2022, 45(5): 729-740.
WANG Dao-lin, QIAN Xu, SUN Xiao-fei, et al. Research progress on regulation method in mechanical properties of composite solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2022, 45(5): 729-740.
- [4] 郑剑. 高能推进剂性能及配方设计专家系统[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 135-137.
ZHENG Jian. Expert system for high energy propellant performance and formulation design[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014: 135-137.
- [5] 张伟,樊学忠,杨彩宁,等. 溶胀法测定 NEPE 推进剂的交联密度[J]. *炸药学报*, 2008, 31(5): 51-54.
ZHANG Wei, FAN Xue-zhong, YANG Cai-ning, et al. Determination of the cross link density of NEPE propellant by the swelling method [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(5): 51-54.
- [6] CHOI S, CHUNG Y Y. Simple test method for determination of contribution level of crosslink density by crystalline structure of poly(ethylene-co-vinyl acetate) compound[J]. *Polymer Testing*, 2019, 77: 105928-105933.
- [7] WANG Ya-lun, RONG Hui, ZHANG Xiu-hui, et al. Influences of Bu-NENA and BDNPA/F plasticizers on the properties of binder for high-energy NEPE propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(6): 950-961.
- [8] SEKKAR V. Comparison between crosslink densities derived from stress-strain data and theoretically data evaluated through the a-model approach for a polyurethane network system based on hydroxyl terminated polybutadiene and isophorone-diisocyanate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117: 920-925.
- [9] 孙新雨. 高伸长率 AP/Al/HTPB 推进剂基体及填料-基体界面调节研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2021.
SUN Xing-yu. Study on matrix and filler-matrix interface of

- high elongation AP/Al/HTPB propellant [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2021.
- [10] 王小英, 赵敏, 张峰涛, 等. 高能黏合剂交联密度测试方法对比研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2023, 21(1): 65-68.
WANG Xiao-ying, ZHAO Min, ZHANG Feng-tao, et al. Comparative study of crosslinking density test methods for high energy binder [J]. *Chemical Propellants Polymeric Materials*, 2023, 21(1): 65-68.
- [11] 王芳芳, 常海, 张林军, 等. 交联密度测试方法及其在火炸药中应用的研究进展[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 8-15.
WANG Fang-fang, CHANG Hai, ZHANG Lin-jun, et al. Research progress of crosslink density test method and its application in explosives and propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(2): 8-15.
- [12] 姜圣坤, 袁申, 罗运军. 聚己内酯(PCL)改性PET/N100黏合剂的力学性能[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 484-489.
JIANG Shen-kun, YUAN Shen, LUO Yun-jun. Mechanical properties of polycaprolactone (PCL) modified PET/N100 binder[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(5): 484-489.
- [13] KOPAČ T, ABRAMI M, GRASSI M, et al. Polysaccharide-based hydrogels crosslink density equation: a rheological and LF-NMR study of polymer-polymer interactions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 277: 118895-118910.
- [14] 赵菲, 张萍, 赵树高, 等. 核磁共振法表征硫磺用量对天然橡胶交联密度及结构的影响[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(2): 113-117.
ZHAO Fei, ZHANG Ping, ZHAO Shu-gao, et al. Influence of amount of sulfur on crosslinking density and structure of natural rubber characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2008, 31(2): 113-117.
- [15] GENG Zhi-shuai, PANG Ai-ming, DING Teng-fei, et al. Overlooked impact of interchain H-bonding between cross-links on the mechanical properties of thermoset polyurethane elastomers[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(19): 8749-8756.
- [16] 国家技术监督局. GB/T 528-2009: 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
State Bureau of Technical Supervision. GB/T 528-2009: Rubber, vulcanized or thermoplastic-determination of tensile stress-strain properties[S]. Beijing: China Standard Press, 2009.
- [17] 赵孝彬, 张小平, 郑剑, 等. NEPE推进剂中聚乙二醇的结晶性[J]. 推进技术, 2002(03): 252-257.
ZHAO Xiao-bin, ZHANG Xiao-ping, ZHENG Jian, et al. Crystallization of polyethylene glycol in NEPE propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002(03): 252-257.
- [18] CHEN Chen, PAN Hui-quan, TU Jin-ying, et al. Thermal aging mechanism of PBT energetic elastomer based on the evolution of microstructure [J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 32: 101655-101667.
- [19] 国防科学技术工业委员会. GJB770B-2005: 火药试验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2005.
Commission of Science, Technology and Industry for National Defense. GJB770B-2005: Test methods for gunpowder[S]. Beijing. Commission of Science, Technology and Industry for National Defense military standard publishing department, 2005.
- [20] SIMON G, BAUMANN K, GRONSKIT W. Mc determination and molecular dynamics in cross-linked 1,4-cis-polybutadiene: A comparison of transversal 1H-and 2H-NMR relaxation [J]. *Macromolecules*, 1992, 25: 3624-3628.
- [21] FLORY P J, REHNER J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. swelling [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1943, 11(11): 521-526.

Relationship Between Networks Structure and Mechanical Properties of Highly Plasticized PEG Elastomer

WANG Yao-xiao¹, WANG Xiao-ying², CHEN Chen¹, TAN Zhu-yun¹, ZHOU Xing¹

(1. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: To establish the correlation between the microstructure and mechanical properties of high nitrate plasticized polyethylene glycol (PEG) based polyurethane in nitrate ester plasticized polyether (NEPE) propellant, biuret triisocyanate (N-100) was used as a multifunctional curing agent and mixed with nitrate ester plasticized PEG for curing to prepare PEG elastomers with curing parameters ranging from 1.2 to 1.7. The microstructure of PEG elastomer crosslinked network was studied by uniaxial tension, X-ray diffraction, low field nuclear magnetic resonance and equilibrium swelling test methods. Furthermore, the effects of different network chain structures on the mechanical properties of PEG elastomer were analyzed. The results show that the PEG elastomer is amorphous due to its high plasticized properties. Meanwhile, the total ratio of suspended tail chains to free chains is more than 85%, the structural integrity of the crosslinked network is low, and the elastomer exhibits high elongation, low tensile strength and low initial modulus. Secondly, all the tensile strength and initial modulus of elastomer are positively correlated with the crosslinked chain density. The maximum elongation increases first and then decreases with the increase of physical temporary entanglement chain density. CU-5 elastomer with a curing parameter of 1.6 has the most complete cross-linked network. At the same time, the corresponding tensile strength is 0.80 MPa, and the maximum elongation is 1456%, which indicates that the mechanical properties are the best. Finally, the chain density measured by equilibrium swelling method and low field nuclear magnetic resonance satisfy the magnitude relationship of $\nu_{L,A} < \nu_s < \nu_{L,A+B}$.

Key words: polyethylene glycol polyurethane elastomer; cross-linked network structure; mechanical properties; low-field nuclear magnetic resonance

CLC number: TJ55;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023178

Grant support: National Natural Science Foundation of China (U22B20138)

(责编: 王馨逸)