

文章编号: 1006-9941(2006)05-0336-04

## 水性聚氨酯的合成及其对 CL-20 的包覆

廖肃然<sup>1,2</sup>, 罗运军<sup>1</sup>, 孙杰<sup>3</sup>, 谭惠民<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 河南纺织高等专科学校纺化系, 河南 郑州 450007;

3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**采用丙酮回流法合成了乳化能力较好、硬段含量为45%的水性聚氨酯,用FTIR表征了所得产物,用激光粒度分析仪测试了乳液粒径分布范围为0.2~2.3 μm,属于部分水溶性的胶态分散液。DSC测试显示该水性聚氨酯树脂在227℃开始分解,263、379℃出现双分解吸热峰,分别隶属于硬段和软段的分解。将合成水性聚氨酯包覆CL-20用FT Raman光谱和SEM表征证明包覆成功,且包覆后的CL-20的撞击感度 $H_{50}$ 提高近40%。

**关键词:** 高分子化学; 水性聚氨酯; 合成; CL-20; 包覆

**中图分类号:** TJ55; O63

**文献标识码:** A

### 1 引言

水性聚氨酯具有不含有机溶剂,无公害、不燃烧、成本低和使用安全等特点,是一种环境友好的材料。水性聚氨酯的早期制备主要采用强制乳化法,现在主要采用内乳化法,即通过水性单体在聚氨酯大分子上引入离子化基团<sup>[1]</sup>,其中比较重要的是含有羧酸根离子的阴离子型水性聚氨酯,常用双羟甲基丙酸(DMPA)、二氨基苯甲酸等含有羧酸根离子的单体。目前这类水性聚氨酯主要有两种合成方法:方法一,将聚醇和DMPA加热到130℃,使DMPA溶解,然后加入二异氰酸酯<sup>[2,3]</sup>;方法二,将DMPA溶解在*N*-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等溶剂中,然后加入二异氰酸酯,最后进行扩链、中和<sup>[4,5]</sup>。陆铭<sup>[2]</sup>曾用水作扩链剂采用方法一聚合,合成了含脲键的产物;王申<sup>[6]</sup>用DMPA做扩链剂,得到了不同结构的水性聚氨酯,他们分别用破乳法、原位聚合法和喷雾干燥法对六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)进行了包覆,取得了较好的效果。笔者采用丙酮回流法合成了硬段含量为45%的线形水性聚氨酯,不用高温加热,不用单独溶解DMPA,避免了DMPA的高温分解,降低了溶剂的成本,并通过破乳法用合成水性聚氨酯包覆了CL-20,探讨水性聚氨酯包覆对CL-20撞击感度的影响。

### 2 试验部分

#### 2.1 原料

丙酮,分析纯,北京化工厂,用分子筛脱水后减压蒸馏;1,4-丁二醇(BDO),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司,用分子筛处理;甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),分析纯,华北地区特种化学试剂开发中心;聚氧化丙烯二醇(PPG), $\bar{M}_n$ 为2000,天津第三石油化工厂,使用前在80℃真空烘箱处理3h;三乙胺(TEA),分析纯,北京化学试剂公司;双羟甲基丙酸(DMPA),分析纯,比利时ACROS公司;十二水合硫酸铝钾,分析纯,北京化工厂;CL-20,北京理工大学;二月桂酸二丁基锡,化学纯,天津市化学试剂一厂,配成5%的邻苯二甲酸二丁酯溶液,用作催化剂。

#### 2.2 水性聚氨酯的合成与表征

##### 2.2.1 合成

准确称量PPG、DMPA、TDI和丙酮置于带有回流冷凝器及搅拌器的250 mL四口瓶中,通氮气保护加热至70~80℃,滴加数滴催化剂溶液,反应2~3h,然后滴加BDO,继续反应2~3h,将体系温度降到40℃以下,加入TEA溶液(TEA/DMPA=0.9/1,摩尔比),反应0.5h,即得水性聚氨酯。将合成的产物,加入2~3倍去离子水搅拌,抽出溶剂丙酮,即得乳液,标记为WPU。将制好的乳液经稀释后在CILAS 1064激光粒度分析仪上测试,水为介质。结果显示,粒度分布在0.2~2.3 μm范围,乳液为浅蓝色,属于部分水溶性的胶态分散液<sup>[7]</sup>。

合成水性聚氨酯的具体控制条件为:NCO/OH摩尔比在1.02~1.1,硬段质量分数占总量的45%。大

收稿日期: 2006-02-05; 修回日期: 2006-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(10276007)

作者简介: 廖肃然(1965-),男,副教授,在读博士研究生,主要从事高分子的合成及含能材料的应用。e-mail: srliao@163.com

通讯联系人: 罗运军,博士生导师,教授。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

量试验证明当 DMPA 含量低于 4%, 不能呈乳液, 故本研究的 DMPA 含量为 4.3% ~ 6%, 所得乳液稳定。

### 2.2.2 红外解析

将制得的水性聚氨酯及其复合物涂膜干燥后(膜在真空烘箱 50 °C 下干燥至称量恒重), 采用溴化钾压片法制样, 在岛津 IR Prestige\_21 红外光谱仪上进行测试, 红外谱图如图 1 所示。

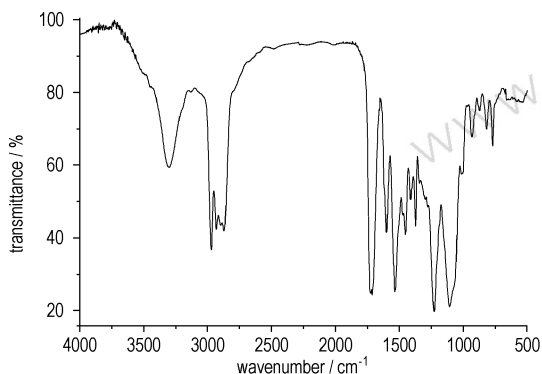


图 1 水性聚氨酯的 FTIR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of WPU

由图 1 可以看出, 在  $2270\text{ cm}^{-1}$  左右不存在  $\text{-NCO}$  吸收峰<sup>[4]</sup>, 说明 TDI 中的  $\text{-NCO}$  完全参与了反应, 在  $3640\text{ cm}^{-1}$  左右不存在伯  $\text{-OH}$  吸收峰, 意味着原材料聚醚醇及 BDO 中的伯  $\text{-OH}$  发生了反应。另外, 在  $3305\text{ cm}^{-1}$  处有  $\text{N-H}$  的伸缩振动吸收峰、 $1533\text{ cm}^{-1}$  处有  $\text{N-H}$  弯曲振动和  $\text{C-N}$  伸缩振动混合吸收峰,  $1720\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{-NHCOO-}$  中的  $\text{C=O}$  的伸缩振动特征吸收峰, 吸收强度大, 说明生成了聚氨酯,  $1105\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为聚合物中  $\text{C-O-C}$  的伸缩振动吸收峰, 即为聚醚型,  $1598\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{-COO-}$  的  $\text{C-O}$  伸缩振动吸收峰, 说明在体系中含有 DMPA 的结构单元, 即 DMPA 参与了反应。以上分析表明, 采用丙酮回流法合成出了预期的聚合物。

### 2.2.3 热分析

样品干燥膜(其制备同红外解析试样)采用 SETARAM DSC131 型热分析仪测试, 氮气保护, 升温速度  $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 其 DSC 曲线见图 2。由图 2 可以看出, 水性聚氨酯在  $227\text{ °C}$  左右开始分解, 第一分解峰位于  $263\text{ °C}$ , 第二分解峰位于  $379\text{ °C}$ , 且分解吸热, 即分解过程出现两个阶段, 第一阶段可能是硬段的降解, 高温降解属于软段降解<sup>[8]</sup>。由分解的峰面积相近, 说明推断的合理性, 因体系中硬段和软段相近。

### 2.3 水性聚氨酯对 CL-20 的包覆钝感

在 100 mL 三口瓶中, 配好水性聚氨酯乳液,  $40\text{ °C}$

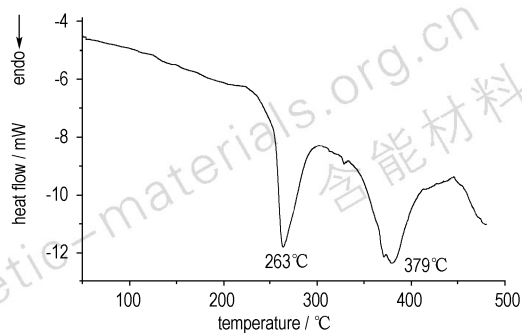


图 2 水性聚氨酯的 DSC 谱图

Fig. 2 DSC curve for WPU

乳化 20 ~ 30 min, 然后加入适量 CL-20 药粉, 搅拌 20 min, 慢慢滴加 10% 明矾溶液, 聚合物沉淀后, 继续搅拌 20 min, 即得包覆后的 CL-20, 标记为 CL-20/WPU, 干燥, 过筛, 供测试用。聚合物粘结炸药中粘合剂用量一般低于 10%<sup>[9,10]</sup>, 多在 5% 以内, 考虑到粘合剂用量对炸药能量的影响, 选择 4% 的用量进行试验。

图 3 是采用 Nicolet FT-Raman 光谱仪测试的 CL-20 及包覆后的 CL-20 拉曼光谱, 可以看出, 用水性聚氨酯包覆后的 CL-20 和纯的 CL-20 谱图极为相近, 从理论上来说, 拉曼光谱反映的是样品的表面结构, 包覆后的试样应显示包覆粘合剂的结构, 但由于激光发射强度较大, 一般能达到样品表面  $3\text{ }\mu\text{m}$  以下<sup>[6]</sup>, 故光谱反映的仍主要是被包覆物 CL-20 结构, 除非包覆量特别大。谱图中峰的相关解析见文献[11]。值得注意的是, 包覆后的 CL-20 拉曼谱图在  $2940, 2880\text{ cm}^{-1}$  位置存在弱峰, 而纯 CL-20 却没有,  $2940, 2880\text{ cm}^{-1}$  峰为粘合剂中甲基上的  $\text{C-H}$  伸缩振动峰。因为聚氨酯含有甲基, 包覆用的量较小, 故其峰较弱, 说明在 CL-20 表面包覆上了粘合剂。

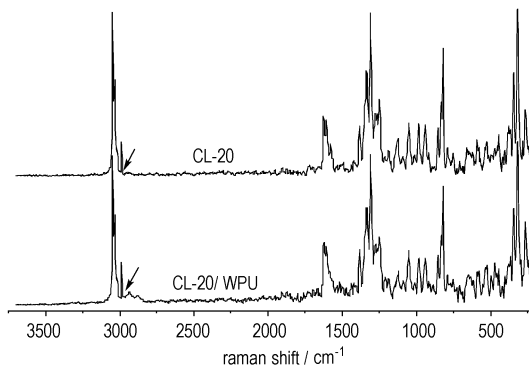


图 3 CL-20 包覆前后的拉曼光谱图

Fig. 3 FT-Raman spectra for CL-20 and CL-20 coated with WPU

将 CL-20 及包覆后的样品在 WL-1 型落锤仪上按照 GJB772A - 97 法测试其特性落高 ( $H_{50}$ ), 结果见表

1. 每组 25 个样品, 每个样品 (50 ± 1) mg。

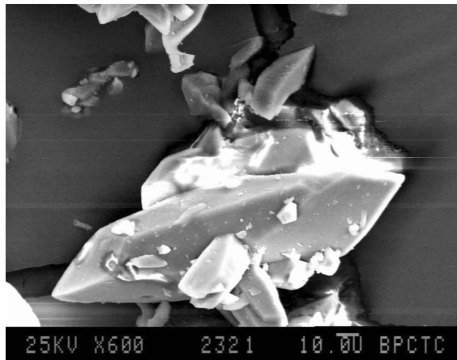
表 1 CL-20 及用水性聚氨酯包覆后的 CL-20 的撞击感度

Table 1 Impact sensitivity for CL-20 and CL-20 coated with WPU

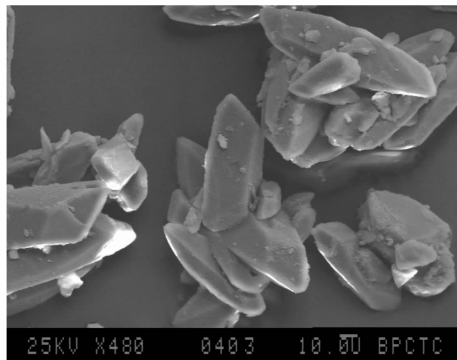
sample	CL-20	CL-20/WPU
$H_{50}/\text{cm}$	25	34.9

从表 1 看出, 包覆后 CL-20 的特性落高明显提高, 说明水性聚氨酯可降低 CL-20 的感度, 提高其使用安全性。

图 4 为 CL-20 及包覆后 CL-20 的扫描电镜照片 (SEM), 显示 CL-20 晶体为棱型, 带有明显的尖角, 还有部分碎晶, 经过水性聚氨酯包覆后, 其棱角有所钝化。合成的水性聚氨酯具有降感作用, 是因为在外力作用下, 粘合剂起到缓冲、润滑作用, 降低了炸药间的摩擦及应力集中现象, 不易形成热点, 相当于降低热点产生的概率; 再者, 水性聚氨酯的 DSC 曲线显示 227 °C 左右开始分解, 且分解吸热, 当炸药受到机械作用后, 粘合剂首先从热点处吸收足够的能量, 降低热点的温度, 阻止导致炸药爆炸的自加速反应, 同样降低热点产生的概率; 此外粘合剂可以阻止热点传播和扩展到另一炸药晶粒表面, 使形成的热点衰减或熄灭, 从而



CL-20



CL-20/WPU

图 4 水性聚氨酯包覆前后 CL-20 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of CL-20 and CL-20 coated with WPU

降低了热点传播概率<sup>[12]</sup>。M C Tarver 认为<sup>[13]</sup>, 吸热性粘合剂, 可以吸收系统的能量而延长起爆时间, 有利于药粉在热环境下的稳定。

### 3 结论

(1) 采用丙酮回流法合成了硬段含量为 45% 的水性聚氨酯, 属于部分水溶性的胶态分散液。

(2) 合成的水性聚氨酯在 227 °C 左右开始分解, 出现双峰分解, 分解过程吸热, 用其包覆炸药, 有利于降低热点产生的概率。

(3) 拉曼光谱及 SEM 照片显示, 粘合剂包覆在 CL-20 表面, 说明破乳法进行包覆是可行的。

(4) 包覆后的 CL-20 特性落高提高近 40%。

#### 参考文献:

- [1] 闫福安. 水性聚氨酯的合成与应用[J]. 胶体与聚合物, 2003, 21(2): 30-32, 9.  
YAN Fu-an. The synthesis and application of waterborne polyurethane [J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2003, 21(2): 30-32, 9.
- [2] 陆铭, 孙杰, 罗运军, 等. 水性聚氨酯钝感包覆 CL-20[J]. 含能材料, 2004(增刊): 33-36.  
LU Ming, SUN Jie, LUO Yun-jun, et al. Desensitization coating CL-20 with waterborne polyurethane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (supplement)*, 2004: 33-36.
- [3] 黄建颖, 胡巧玲, 方征平. 聚醚和聚酯型水性聚氨酯胶粘剂的制备及性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2002, 20(1): 7-9, 13.  
HUANG Jian-ying, HU Qiao-ling, FANG Zheng-ping. Preparation and study on the water-soluble polyether and polyester polyurethane adhesive [J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2002, 20(1): 7-9, 13.
- [4] 胡剑青, 涂伟萍, 瞿金清, 等. 聚酯型水性聚氨酯合成工艺[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2002, 30(4): 73-76.  
HU Jian-qing, TU Wei-ping, QU Jin-qing, et al. Synthetic process of aqueous polyurethane dispersion [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2002, 30(4): 73-76.
- [5] Jhon Y K, Cheong I W, Kim J H. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions [J]. *Colloids and Surfaces*, 2001, 179(1): 71-78.
- [6] 王申. 高能量密度单质炸药的微胶囊钝感包覆技术的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2002.  
WANG Shen. Study on the microencapsulation of high energy density explosives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002.
- [7] 严瑞瑄, 唐丽娟. 水溶性高分子产品手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.  
YAN Rui-xuan, TANG Li-juan. Handbook of water soluble polymer products [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [8] 钟世云, 许乾慰, 王公善. 聚合物降解与稳定化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.  
ZHONG Shi-yun, XU Qian-wei, WANG Gong-shan. Degradation and Stabilization of Polymer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

- [9] 丁雁生, 潘颖, 蔡瑞娇, 等. PBX 材料的蠕变损伤本构关系[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 86-90.  
DING Yan-sheng, PAN Ying, CAI Rui-jiao, et al. The creep-damage constitutive relation of PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 86-90.
- [10] Prouda W G, Palmera S J P, Fielda J E, et al. AFM studies of PBX systems[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1-2): 245-251.
- [11] 王建龙, 欧育湘, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷多晶型物的远红外及激光拉曼光谱[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 144-145, 152.  
WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, et al. The FIR and LR Spectra of Four Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitanes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 144-145, 152.
- [12] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.  
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. Military composite explosives[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1995.
- [13] Tarver M C, Tran T D. Thermal decomposition models for HMX-based plastic bonded explosives[J]. *Combustion and Flame*, 2004, 137(1-2): 50-62.

## Synthesis of Waterborne Polyurethane and Its Coating on CL-20

LIAO Su-ran<sup>1,2</sup>, LUO Yun-jun<sup>1</sup>, SUN Jie<sup>3</sup>, TAN Hui-min<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Textile and Chemical Engineering Department, Henan Textile college, Zhengzhou 450007, China;

3. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The waterborne polyurethane (WPU) emulsions were synthesized with toluene diisocyanates (TDI), poly(propylene glycol) (PPG), dimethylolpropionic acid (DMPA) and 1,4-butanediol (BDO) under acetone reflux, and characterized by Fourier transform infrared (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), and particle size distribution measurements. It shows that the particle size distribution of emulsion is 0.2-2.3  $\mu\text{m}$ , the waterborne polyurethane resin degraded obviously at 263  $^{\circ}\text{C}$  and 379  $^{\circ}\text{C}$  attributes to the degradation of hard segment and soft segment respectively, which is an endothermic course. The scanning electron microscopy (SEM) images and FT-Raman spectra reveal that CL-20 is successfully coated by waterborne polyurethane. The impact sensitivity experimental results indicate that the characteristic height  $H_{50}$  of CL-20 coated by WPU is increased by 40 percent.

**Key words:** polymer chemistry; waterborne polyurethane; synthesis; CL-20; coating

(上接 335 页)

## Coating of $\epsilon$ -HNIW with Melamine-Formaldehyde Resin by In-situ Condensatesation Polymerization Reaction

MENG Zheng, OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, ZHAO Yi

(School of Science of Materials and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:**  $\epsilon$ -HNIW coated with melamine-formaldehyde resin was prepared by in-situ condensatesation polymerization from  $\epsilon$ -HNIW as the core material, melamine and formaline as wall materials. The coated  $\epsilon$ -HNIW was characterized on structure, morphologies, thermal properties and impact sensitivity. It showed that  $\epsilon$ -HNIW was well-coated and the sensitivity was reduced as the  $H_{50}$  increased by 10.3 cm. The optimum reaction conditions are as follows: the mole ratio of melamine to formaldehyde was 1: 2.5, and the pH of preparing prepolymer and in-situ condensatesation step are respectively 8-9 and 4-5, the temperature of in-situ condensatesation step is 70  $^{\circ}\text{C}$ .

**Key words:** material science; in-situ condensatesation polymerization; hexanitrohexaazaisowurtzitanes (HNIW); melamine-formaldehyde resin; coating